

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
Dr. E. Flury, Muttenz
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

Angewandte Chemie /
Chemie-Ingenieurwesen

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) 251 90 69

Präsident / Président / President:

Dr. M. Rutishauser
Steinbergstrasse 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. 92.-
Ausland/Etranger/Foreign Countries sFr. 102.-

Einzelnummer
Le fascicule seul
Single Issue

Schweiz/Suisse/Switzerland sFr. 9.50
Ausland/Etranger/Foreign Countries sFr. 10.-

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
Author's Summaries may be reprinted
by indication of the referencies



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



Übersichtsarbeiten Comptes rendues Review Articles

Forschung Wissenschaft

Calzaferri G. Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie. II. Experimente zu diesem Thema	209	Somorjai G.A. Surface Science and Heterogeneous Catalysis	1
Fischer H. Chemie mit Myonen	85	Studer R.O. Diagnostica: Probleme aus der Sicht des Chemikers	321
Günter J.R. Entwicklung und neuere Ergebnisse der chemischen Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie	429	Szeimies G. Pyramidalisierte Brückenkopfolefine als reaktive Zwischenstufen	243
Pino P. Research on Macromolecules at the ETH-Zürich. A Survey	134	Van Krevelen D.W. Requirements of New Polymeric Materials for Heavy Service Conditions	393
Pregosin P.S. The Multinuclear NMR Approach. Contributions to the Chemistry of Platinum	43	Wilson K.J., Hughes G.J. High-Performance Liquid Chromatography of Peptides and Proteins. Pharmaceutical and Bio-medical Applications	327
Quack M. Photochemistry with Infrared Radiation	463	Woolfson M.M. Crystallography Today	171
Richarz W. Alternatives Verfahren zur Herstellung von Aluminium	279	Zollinger H. Logik, Psychologie und Zufall in der Entwicklung wissenschaftlicher Erkenntnisse	127

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

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

A		Baiker A.	D 408,	Bühler N.	C 254	Decker J.	C 221
Abel E.W.	C 100		D 440, D 485	Bühlmann T.	D 64	Delmas M.	B 478
Aebi H.	E 161	Balmer B.	B 53	Busch G.	E 494	Demuth M.	C 437
Ammann D.	B 178	Batzer H.	E 421			Dencher N.A.	E 268
Ammeter J.H.	C 61	Bebie H.	E 309	C		Dietliker K.	B 52
Arber W.	E 309	Bernhard H.	C 144	Calzaferri G.	A 209	Dogan S.	B 339
Arigoni D.	E 235	Berner C.	E 116	Cherbuliez E.	E 35	Dressler K.	C 255
Arima M.	B 249	Bloembergen N.	E 454	Christen R.	B 435	Dunitz J.D.	E 162
Arm H.	B 435	Boller E.	E 235	Coisne J.-M.	B 97	Dunn I.J.	D 192
		Brandenberger H.	E 454			Durisch W.	D 19
		Brossi A.	C 225				
B		Brunisholz G.	E 420	D		E	
Bach R	E 365	Buck A.	D 352	Dannhardt G.	B 288	Eibler E.	B 289
Bäckert J.	D 186	Buenzli J.-C.	E 35				

- El Gharbi R. B 478
 Engfer R. E 76
 Erne D. B 178
 Eschenmoser A. E 421
 Escher A. B 251
 Eugster C.H. E 268
- F**
 Farage V.J. B 289
 Fasel J.-P. B 9
 Fischer H. A 85
 Fischli A. E 117
 Frank J. D 24
 Fredenhagen A. B 334
 Frei R.W. D 447
 Fritz H. E 76
 Fröhlich J. E 235
 Fuchs W. B 481
 Fukui K. E 454
 Fushiya S. B 249
- G**
 Galli R. B 57, B 95
 Gaset A. B 478
 Gerber R. D 258
 Giovanoli R. B 53
 Graf W. E 161
 Grätzel M. E 365
 Grolimund K. D 156
 Günter J.R. E 309, A 429
 Gut G. D 64, D 231
 Gutte B. C 342
- H**
 Härdi W. B 339
 Hampf A. B 59
 Hansen H.-J. B 9, E 35, B 49, B 52
 Hauser R. B 435
 Hawkes P.W. C 221
 Heilbronner E. E 96
 Henning P. E 162
 Henrici P. E 162
 Hoffmann R. E 454
 Hosokawa K. E 35
 Houriet R. C 439
 Hughes G.J. A 327
 Huisgen R. C 344
- I, J**
 Ibl N. † E 308, E 35
 Isler O. E 35
 Jaffé H.H. C 292
 Janjic D. B 289
 Jatón J.-C. E 309
- Jéquier E.** C 181
Jolidon S. B 49
Jordan P. E 309
- K**
 Karpf M. E 161
 Keese R. B 12
 Keim W. C 344
 Keller H. C 293
 Kissinger P.T. C 407
 Koller T. E 494
 Kordesch K. D 348
 Krebs J. B 55
- L**
 Lang H. E 268
 Lattes A. C 18, C 63, C 99
 Leimgruber W. † E 494
 Leisi H.-J. E 309
 Leu H.-R. B 12
 Leupin P. B 287
 Lindner W. D 294
 Luder J. D 352
 Luisi P.L. E 268
- M**
 Machata G. D 113
 Magyar B. E 309
 Mahboobi S. B 288
 Maier L. E 76
 Maier W. E 76
 Marek B. D 258
 Marxer A. E 309
 Mayer K.K. B 288
 Meissner J. E 494
 Morg W.E. E 268
 Mosbach K. E 494
 Müller K. E 76
 Müller-Herold U. E 309
 Muster W.J. D 68
- N**
 Neidlein R. B 14
 Neuschwander M. B 55, B 57, B 95, B 251, B 336, B 400, B 476
 Neukom H. E 308
 Nomoto K. B 249
- O**
 Oesch F. C 405
 Oswald H.-R. E 268
 Ohloff G. E 116
- P**
 Paulsen H. C 180
 Pecher J. B 97
 Pfander H. E 35
 Pino P. E 116, A 134
 Powell B. B 139, B 288
 Pregosin P.S. A 43, E 268
 Prelog V. E 235
 Prenosil J.E. D 226
 Pretsch E. B 178, E 268
 Puippe J.Cl. E 35
- Q**
 Quack M. A 463
 Quang Do K. B 139
- R**
 Rabinowitz J. B 59
 Rétey J. C 224
 Rice T.M. E 235
 Richarz W. D 186, A 279, D 347
 Ritter W. B 334
 Rochemaix J.-D. E 309
 Rolli H. B 403
 Roth H.E. D 152
 Rubin M.B. C 406
- S**
 Sabbioni G. B 57, B 95
 Sacconi L. C 292
 Sauer J. C 180
 Seefelder M. C 292
 Seiler W. E 268
 Semmelhack M.F. C 292
 Séquin U. B 334
 Siegbahn K. E 35
 Siegfried B. C 141
 Sigel H. C 256
 Simon W. B 178
 Somorjai G.A. A 1
 Stählin W. D 147
 Stämpfli U. B 336
 Steensgaard D 152
 Stettler J. C 143
 Stoeckli F. B 139, B 288
 Stringaro J.-P. D 231
 Stucki J. E 235
 Studer R.O. A 321
 Suter U.W. E 268
 Svoboda R. C 224
 Szeimies G. A 243
- Sch**
 Schädeli U. B 476
- Schaffner K.** C 437
Schawlow A.L. E 454
Schenk A. E 235
Schenker K.V. B 178
Schlumpf R. C 145
Schneider C.H. B 403
Schnitzer M. C 293
Schori H. B 12
Schwartz J. C 291
Schwarzenbach D. C 100
- T**
 Takagi S. B 249
 Takemoto T. B 249
 Thomann P. E 76
 Throm S. B 14
 Timmis K.N. E 309
 Turban D. C 142
 Turner D. E 35
- U**
 Uebersax B. B 251, B 400
- V**
 Van Krevelen D.W. A 393
 Vasella A.T. E 117
 Voelter W. B 481
 Vögtle F. C 483
 Vollenweider H.J. E 235
 von Tavel P. E 115
- W**
 Weber A. B 55, B 57, B 95
 Wegner A. E 309
 Welz B. D 102
 Wenk C. E 494
 Wenkert E. C 257
 Wermuth B. E 309
 Widmer H.M. D 156
 Wiegrebe W. B 288
 Wilson K.J. A 327
 Wolfensberger R. D 147
 Woolfson M.M. A 171
 Wünsch E. C 254
 Wüthrich K.H. E 35
- Y**
 Yoshioka H. B 249
- Z**
 Zehnder M. B 334
 Zimmerli B. D 258
 Zollinger H. A 127, E 235

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
 acide-base en phase gazeuse,
 La mesure d'équilibres – C 439
 Allylbenzolderivate mit π -Akzeptorsubstituenten,
 Di- π -Methan-Umlagerungen einfacher – B 52
 Allylbenzolderivate mit π -Donorsubstituenten,
 Di- π -Methan-Umlagerungen einfacher – B 49
 Allylbenzolen,
 Di- π -Methan-Umlagerungen von mehtylsubstituierten – B 9
 Aluminium,
 Alternatives Verfahren zur Herstellung von – A 279
 Anethole avec l'Acétaldéhyde Catalysée par des Résines
 Echangeuses de Cations: Mise en Evidence d'un
 Phénomène Diffusion Compétitive en Catalyse
 Biphasique Solide/Liquide, Condensation de l' – B 478
 Anions Inorganiques dans les Eaux Naturelles par
 Chromatographie Ionique et,
 Séparation et Dosage d' – B 339
 anorganische Verbindungen,
 Elektronendichten, A tomladungen und
 Feldgradienten in einfachen – C 100
 Arzneimittelpflanzen-Extraktion,
 Neuere Aspekte der – C 142
 Arzneimittelpflanzen im Wandel der Zeit C 141
 Arzneipflanzenpräparate –
 ein Bedürfnis und eine Verpflichtung C 145
 Arzneipflanzen und ihren Extrakten am Beispiel der Kamille,
 Analytik von – C 143
 Atom-Emissions-Spektroskopie mit IPC und
 Atom-Absorptions-Spektroskopie mit Flammen,
 Graphitrohr-, Hydrid- und Kaltdampftechnik –
 ein Vergleich D 102
 Azomethin-imine – Abenteuer eines
 heterocyclischen Systems,
 Neues über – C 344
- B
 Bicyclo [4.3.1]dec-1(9)-en,
 Synthese von – B 12
 Biotechnologie – Möglichkeiten und Grenzen D 360
 Bioxirane Related to Hedamycin,
 Solid State Conformation of a – B 334
 Bradykinin in Solution,
 Rapid Synthesis of B 403
 Brückenkopfolefine als reaktive Zwischenstufen,
 Pyramidalisierte A 243
 Buchbesprechungen E 79, E 118, E 163, E 197, E 238,
 E 270, E 311, E 366, E 421, E 455, E 495
- C
 Carrier Based Liquid Membrane pH Electrode to
 Measurements in Acidic Solutions,
 Applicability of a – B 178
 Catalysis,
 Surface Science and Heterogeneous – A 1
 Chemie-Dissertationen Schweizer Hochschulen 1980 C 182
- Chemie-Dissertationen Schweizer Hochschulen 1980,
 Nachtrag – C 257
 Chemie,
 Neues aus der – D 307, D 492
 Chronik E 35, E 76, E 115, E 161, E 196, E 235,
 E 268, E 310, E 365, E 420, E 454, E 494
 condensation d'acides α -aminés en milieu
 aqueux par les polyphosphates,
 Sur la formation „prébiotique“ de peptides.
 Influence d'azoles non condensées et
 particulièrement du triazole-1,2,4 sur la – B 59
 Crystallography Today A 171
 Cyclobutan-Fungizid via inter- und intramolekulare
 photochemische [2+2]-Cycloadditionen,
 Ein – C 254
 Cyclopropyl-Licarbenoiden mit Cyclopentenon,
 Umsetzungen von – B 95
- D
 Dachgesellschaft für die Technischen Wissenschaften,
 Gründung der schweizerischen D 267
 2'-Deoxymugineic Acid, A Novel Amino Acid
 Possessing an Iron-Chelating Activity -
 Structure of – B 249
 Development of Clinical Chemistry,
 Reflections on the – C 293
 Diagnostica: Probleme aus der Sicht des Chemikers A 321
 4,6-Diaminozuckern,
 Synthese von – B 481
 3,7-Diethoxy-4H, 8H-benzo [1,2-c:4,5-c']
 diisoxazole-4,8-dione,
 Reactions of – B 14
 6,6-Dimethylfulvenen,
 Fulven-Dimere und -Trimere. Hinweis
 auf eine [6+4]-Cycloaddition von – B 400
- E
 Eisen aus Bauxiten,
 Entfernung von – D 186
 Electron Microscopy,
 Image Processing and Biology: the Situation in – C 221
 Elektronenmikroskopie,
 Entwicklung und neuere Ergebnisse der
 chemischen Hochauflösungs- – A 429
 Enantiomeren mittels moderner Flüssigkeits-
 Chromatographie, Trennung von – D 294
 Energieumwandlung – Das elektrische Automobil,
 Elektrochemische – D 348
 Entwicklung wissenschaftlicher Erkenntnisse,
 Logik, Psychologie und Zufall in der – A 127
- F
 Festbett- und einen Fließbett-Reaktor mit
 desaktivierendem Katalysator,
 Optimaler Betrieb für einen – D 226
 Fulven-Synthese nach Thiele,
 Nebenprodukte bei der – B 476

G			
Gadolinium Gallium Granat, Eigenschaften, Herstellung, Verwendung	D 147		
GC und der Dampfdruckanalyse in der gerichtlichen Chemie und Kriminaltechnik, Anwendung der –	D 113		
H			
6-Halogenfulvene aus Li-carbenoiden und Cyclopentenon	B 55		
Heterocyclen – Edukte für Synthese heterocyclischer und carbocyclischer Verbindungen: Präparative und mechanistische Probleme, Sechsgliedrige –	C 180		
Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie, Reaktionsdetektoren in der –	D 447		
Hollandite, A Possibility for Immobilization of Nuclear Waste, A New Synthesis of –	B 53		
HPLC: Selektive Bestimmung von leicht oxidierbaren Verbindungen im Spurenbereich, Anwendung der elektrochemischen Detektion in der –	D 24		
Humic Substances, The Chemistry of –	C 293		
Hydrierungen in der Sumpffphase, Einfluss des externen Stofftransportes auf die Kinetik katalytischer –	D 64		
I			
ILMAC 81	D 347		
Infrared Radiation, Photochemistry with –	A 463		
Interactions Moléculaires et Réactivité	C 99		
4-Isopropenyl-1,3,3,5,5-pentamethyl-cyclohexen. Ein einfacher Zugang zu substituierten Terpenen, Synthese und NMR-spektroskopisches Verhalten von –	B 251		
K			
Katalysatorcharakterisierung. I. Gasadsorptionsmethoden, Pyknometrie und Porosimetrie, Experimentelle Methoden der –	D 408		
Katalysatorcharakterisierung. II. Röntgendiffraktion, Temperaturprogrammierte Desorption und Reduktion, Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse, Experimentelle Methoden der –	D 440		
Katalysatorcharakterisierung. III. Elektronenmikroskopie, Elektronenstrahl-Mikroanalyse, Augerelektronen- spektroskopie, Photoelektronenspektroskopie und Sekundärionen-Massenspektroskopie, Experimentelle Methoden der –	D 485		
Kohlendioxid-Ammoniak-Wasser-Gasgemisches, Partialkondensation eines –	D 352		
Komplexierung von Ionen und Neutralmolekülen durch neue Ligandensysteme	C 483		
L			
Laboratorium für Biochemie der ETH Zürich, 25 Jahre –	E 495		
Lichtenergie in chemische Energie. II. Experimente zu diesem Thema, Umwandlung von –	A 209		
Liquid Chromatography with Electrochemical Detection: Some Recent Developments	C 407		
M			
Macromolecules at the ETH-Zürich. A Survey, Research on –	A 134		
(+)-Macrostomine, Synthesis of –	B 288		
Metal Complexes, Electronic and Stereochemical Lability in –	C 61		
Metal Complexes, Ligand Inversion and Commutation in –	C 100		
Metal Complexes with Tertiary Phosphines Indigo in Kultur, Wissenschaft und Technik, Recent Achievement in the Field of –	C 292		
Metallkunde, Angewandte –	D 68		
Methanol with Octan-2-ol, The Excess Enthalpies and Volumes of Mixing of –	B 287		
3-Methylhexane with Carbon Tetrachloride, The Excess Ethalpies and Volumes of Mixing of –	B 139		
Myonen, Chemie mit –	A 85		
N			
Neue Druckschriften	E 238, D 453		
Nickelkomplexe: Homogene Katalysatoren zur Darstellung technisch interessanter, linearer Olefine, Metallorganische –	C 344		
Nickel-Mediated Organic Reactions, Novel, Zero-Valent –	C 257		
Nitrosamine mit Hilfe der HPLC/TEA-Kopplung, Bestimmung nicht-flüchtiger –	D 156		
O			
Obésité. Dérèglement du Bilan d'Énergie, L'	C 181		
Oligosaccharid-Synthese und deren Anwendung zum Aufbau von Determinanten von Blutgruppen-Substanzen, Selektive –	C 180		
oxaziridines: Photo Beckmann et contrôle stéréoélectronique Réarrangements photochimiques des –	C 18		
P			
Peptide Synthesis: How Pure are the Products, which Applications are feasible? Solid phase –	C 342		
Peptides and Proteins. Pharmaceutical and Bio-medical Applications, High-Performance Liquid Chromatography by –	A 327		
Peptid-Naturstoffsynthese – wissenschaftliche Forschung oder Routinearbeit	C 254		
Pétrole ou „Prendre le Pétrole là ou il se trouve”, La récupération Assisté du –	C 63		
Pflanzen- und Vorratsschutzmitteln in Lebensmitteln in der Schweiz – Versuch einer Bestandesaufnahme, Rückstände von –	D 258		
Platinum, The Multinuclear NMR Approach Contributions to the Chemistry of –	A 43		
polycyclopentanoide Naturstoffe aus photochemisch hergestellten Synthone, Synthese –	C 437		
Polymeric Materials for Heavy Service Conditions, Requirements of New	A 393		
Polymer-Supported Resolving Agent, Kinetic Resolution with a –	B 97		
Push-Pull-Diacetylene	B 336		
R			
Radionuclides in a Boiling Water Reactor (BWR)-loop. The Distribution of –	C 224		
Réactions Chimiques Oscillantes en Présence d'Oxygène ou d'Azote, Influence de l'Agitation Mécanique sur les –	B 289		

VI

Reactive Metabolites Derived from Aromatic Foreign Compounds Enzymic Control of –	C 405		
S			
selected biologically active natural products, Chemical and biochemical studies of –	C 225		
Sesquiterpen aus der Artischocke, Cynatriol, ein neues –	C 144		
Siedegleichgewicht chemisch reagierender Mehrstoffsysteme unter hohem Druck und bei hoher Temperatur	D 19		
Sorptionsisothermen binärer flüssiger Mischungen, Dilatometrische Bestimmung von –	B 435		
Spectra of Organic Molecules, The Calculation of –	C 292		
Spektren und Energieübertragung in N ₂ -Kristallen	C 255		
Stickoxiden mit Ammoniak an einem oxidischen Katalysator, Kinetik der selektiven katalytischen Reduktion von –	D 231		
Sch			
Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie	C 16		
Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Mitteilungen des	E 33, E 76, E 115, E 160, E 196, E 235, E 308, E 363, E 420, E 454, E 494		
Schweizerisches Komitee für Chemie / Comité suisse de la Chimie (CSC)	E 422		
T			
ternärer Komplexe in Lösung, Stabilität, Struktur und Reaktivität –		C 256	
Triafulven und Calicen, Trifunktionelle Cyclopropane als Vorstufen von –		B 57	
U			
Ultracentrifugal Studies, A Series of TI-59 Programs to Assist in –		D 152	
Unsaturated α -Diketones, Synthetic and Mechanistic Aspects of the Photochemistry of –		C 406	
Urocanase-Reaktion, Untersuchungen zum Mechanismus der –		C 224	
V			
Veranstaltungen	E 36, E 77, E 117, E 162, E 196, E 237, E 269, E 310, E 365, E 421, E 454, E 495		
W			
Wastewater Nitrification in a Biological Fluidized Bed, Kinetics of –		D 192	
Z			
ZnO-Schichten Lichtstreuung und innere Belichtung in elektrophotographischen –		C 221	

Buchbesprechungen Livres commentés Book reviews

Allinger et al., Organische Chemie	457	Ergänzungsbd. 2: Teil 7:	F - Fluorine. The Element F - Perfluorhalogenorgano- Verbindungen der Hauptgruppen- elemente. Aliphatische und aromatische Stickstoff-Verbindungen	163 118
Bergier J.F. und H.W. Tobler, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. 1955 - 1980. Festschrift zum 125-jährigen Bestehen.	270	Teil 8:	F - Perfluorhalogenorgano- Verbindungen der Hauptgruppen- elemente. Aliphatische und aromatische Stickstoff-Verbindungen	118
Beyer H. und W. Walter, Lehrbuch der organischen Chemie 19. völlig neu bearbeitete Auflage	496	D 2:	Mn - Mangan. Koordinationsverbindungen 2.	366 273
Blackborow J.R. and Young D., Reactivity and Structure. Vol. 9: Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry	238	Ergänzungsbd. 1: Part. 1:	O - Oxygen. Water Desalting. Sb - Organoantimony Compounds. Compounds of Trivalent Antimony with three Sb-C Bonds	118 367 456
Bock R. et al., Analytiker Taschenbuch. Band 2.	423	Part. 2: Teil C:	Sb - Organoantimony Compounds. Sc, Y, La-Lu Seltenerdelemente. Die Verbindungen	273 273
Brown Roger F.C., Pyrolytic Methods in Organic Chemistry. Applications of Flow and Flash Vacuum Pyrolytic Techniques. Vol. 41	271	Part D 3:	Sc, Y, La-Lu Seltenerdelemente. Coordination Compounds (Continuation).	273 118
Cassidy Patrick E., Thermally Stable Polymers: Syntheses and Properties.	273	Teil A: Ergänzungsbd.A3: Part 7:	Se - Selen/Selenium. Das Element. Se - Selen Sn - Organotin Compounds. Organotin Bromides.	163 79 67 197 274
Dehmlow E. + S., Phase Transfer Catalysis, Band 11: Monographs in Modern Chemistry	270/271	Ergänzungsbd.A3: Ergänzungsbd.E2: Ergänzungsbd.C7: Ergänzungsbd.	Uran. Technologie, Verwendung. U - Uranium. Uranium. Compounds with Nitrogen	67 197 274
Dose Klaus, Biochemie – Eine Einführung	198	C 11:	U - Uranium. Compounds with Selenium, Tellurium and Boron	367
Dunitz J.D. et al. Structure and Bonding. Vol. 38: Adsorbed Monolayers on Solid Surfaces.	368	Hafner K. et al., Reactivity and Structure Vol. 12: Light Absorption of Organic Colorants		119
Espenson J.H., Chemical Kinetics and Reaction Mechanism Series in Advanced Chemistry	496	Hengstenberg J. et al., Messen, Steuern und Regeln in der Chemischen Technik. Band 2: Betriebsmesstechnik II Band 3: Messwertverarbeitung zur Prozessführung I		272 458
Fiechter A. Advances in Biochemical Engineering. Vol. 16: Plant Cell Cultures I Vol. 17: Products from Various Feedstocks Vol. 18: Plant Cell Cultures II	271 274 366	Högl Otto, Die Mineral- und Heilquellen der Schweiz		270
Freyhardt H.C.: Crystals. Growth, Properties and Applications Vol. 3: III - V Semiconductors Vol. 4: Organic Crystals. Germanates. Semiconductors.	118/119 455/456	Hutzinger O. The Handbook of Environmental Chemistry. Vol. 1, Part. A: The Natural Environment and the Biogeochemical Cycles. Vol. 2, Part. A: Reactions and Processes Vol. 3, Part. A: Anthropogenic Compounds		367/68 367/68 367/68
Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Auflage. Au - Organogold Compounds	118	Kögl B. und Moser F. Grundlagen der Verfahrenstechnik		311
Vol. 2, 1. Ergänzungsbd.: B - Boron Compounds. Boron und Nitrogen	118	Kondratiev V.N. + Nikitin E.E., Gase-Phase Reactions. Kinetics and Mechanisms.		311
Vol. 3, 1. Ergänzungsbd.: B - Boron Compounds. Boron and Chalcogens. Carboranes.	272	Krenkler Karl Chemie des Bauwesens. Band 1: Anorganische Chemie		456
Teil A: Fe - Eisen-Organische Verbindungen. Ferrocen 4.	368	Kullbach W., Mengenberechnungen in der Chemie. Grundlagen und Praxis		274
Teil A: Fe - Eisen-Organische Verbindungen. Ferrocen 7.	367	Lange B. + Vejdelek Z.J., Photometrische Analyse		457
Part. C 4: Fe - Organoiron Compounds. Binocular Compounds.	368	Lowry Th.H. + Richardson K.S., Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie		272

VIII

Morrison Roy S., Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes	311	Schweiz. Lebensmittelbuch. 2. Band – Ringbuch IV Kapitel 2: Milchwischgetränke und Sauermilchprodukte Kapitel 59: Antilumpmittel	457
Noack Siegfried, Auswertung von Mess- und Versuchsdaten mit Taschenrechner und Tischcomputer	238	Spiro Thomas G., Stigliani G., Environmental Issues in Chemical Perspective	368
Priesner Claus, H. Staudinger, H. Mark und K.H. Meyer, Thesen zur Grösse und Struktur der Makromoleküle	238	Stumm W., Morgan James J., Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters. 2nd Ed.	458
Rehm H.-J., Industrielle Mikrobiologie. 2. völlig neu bearbeitete Auflage	119	Ullmann Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. Band 17: Milchsäure bis Petrolkoks Band 18: Petrolsulfonate bis Plutonium	197/198 197/198
Reichardt Christian, Solvent Effects in Organic Chemistry. Vol. 3	311	Vinogradov. G.V. + Malkin A.Y., Rheology of Polymers.	366
Sisler Harry H. et al., Chemistry, A Systematic Approach	272/273	Wendler R. und Landenberger M., Ratschläge zur Gewichtsreduktion	496
Scheffold R., Modern Synthetic Methods 1980	79	Wittenberger W. + Fritz W., Rechnen in der Verfahrenstechnik und chemischen Reaktionstechnik.	455
Schmalzried Hermann. Solid State Reactions. Reihe: Monographs in Modern Chemistry. Vol. 12	457/58	Wolff W. und Schwahn M., Sicherheit im Labor. Einrichten, experimentieren, entsorgen.	456
Schrade J., Kunststoffe. Hochpolymere Natur- und Kunststoffe. Elastomere, Lacke, Klebstoffe	273	Ziechmann W., Huminstoffe. Probleme, Methoden, Ergebnisse	198

Forschung, Wissenschaft

Surface Science and Heterogeneous Catalysis*

G. A. Somorjai

Materials and Molecular Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory, and Department of Chemistry, University of California, Berkeley, CA 94720, USA.

Abstract

Surface Science has been increasingly utilized in recent years to explore the molecular details of heterogeneous catalytic processes. A large number of techniques have been developed that determine the atomic surface structure, the composition, and oxidation states in the surface monolayer. Correlations of studies of catalytic reaction rates and product distributions with atomic scale surface properties revealed many important ingredients of surface reactivity. The structure of the catalyst surface markedly influences the surface chemical bonds of adsorbed molecules. Additives which are often electron donors (alkali metals) or electron acceptors (halogens) change the oxidation state of surface atoms, block sites, or change the surface structure. Their effects are demonstrated in this paper through several examples. The building of new «high technology» catalysts, using the principles of catalyst behavior uncovered by surface science, appears possible.

Introduction

Catalysis, and heterogeneous catalysis in particular, lies at the heart of most chemical technologies. We would like to acquire a molecular level understanding of the important heterogeneous catalytic processes and scrutinize the atomic details as they occur in the surface monolayer that is composed of approximately 10^{15} atoms/cm². In the past 15 years modern surface science has undergone an explosive development that provided the techniques for investigations of the surfaces and processes that occur on surfaces on the atomic scale. Electron scattering techniques, low energy electron diffraction (LEED), high resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS), Auger electron spectroscopy (AES), ion scattering spectroscopy (ISS), secondary ion mass spectroscopy (SIMS), and atom scattering (helium diffraction and molecular beam-surface reactive scattering) can determine the structure and chemical bonding of atoms and molecules at surfaces and the rate parameters of elementary surface reaction steps [1]. The surface composition can be determined with a sensitivity of less than 1% of a monolayer with some of these techniques, and the oxidation state of surface atoms can be readily verified, using X-ray

photoelectron spectroscopy (XPS), for example. We no longer need large surface area (~100 meter sq. per gr.) catalysts to be able to determine reaction parameters (rate constants, activation energies, and preexponential factors). A 1 cm² area of a crystal surface is adequate for most catalytic studies [2].

Among the important parameters of the catalytic process we are concerned with most frequently are the specific rate (or turnover frequency), the selectivity, and the lifetime. The turnover frequency is defined as the number of product molecules formed per surface site per second. Since most heterogeneous catalytic reactions occur far from equilibrium, this rate is usually much lower than the maximum obtainable rate near equilibrium. Selectivity is defined as the fraction of reacting molecules which are converted to the desired products. In the application platinum for hydrocarbon "reforming" we aim to convert alkanes (n-heptane, for example) to toluene by selective dehydrocyclization, a reaction path which has to compete with hydrogenolysis, dehydrogenation, and isomerization. The lifetime of the catalyst is all important as it is frequently poisoned rapidly by undesirable side reactions or by impurities.

In order to develop the surface science of catalysis, we should scrutinize the structure and the composition of the surface that is catalytically active and then correlate this information with the catalytic reaction rates, selectivity, and catalyst lifetime. In order to achieve this goal, my studies use about 1 cm² surface area single crystals or polycrystalline foils that are well characterized in ultrahigh vacuum (UHV) by the modern techniques of surface science. Then the crystal is enclosed in an isolation cell in the center of an UHV chamber. The isolation cell and a recirculation system can be pressurized to about 1–100 atm, and product distribution from the catalyzed reaction that occurs under these high pressure conditions is then monitored as a function of time using a gas chromatograph [3]. The structure and composition of the active surface is characterized directly, *in situ*, before and after the high pressure reactions using LEED and AES. Such an apparatus, shown in Fig. 1,—can carry out reaction rate

* This is the subject of the lecture presented to the Chemical Society in Zurich on May 14, 1980

studies from 10^{-8} Torr to 100 atm at low pressures, a mass spectrometer is used to determine the product distribution and to monitor the rate. In this manner the kinetics of hydrocarbon reactions, catalyzed over crystal surfaces at high and low pressures, can be correlated.

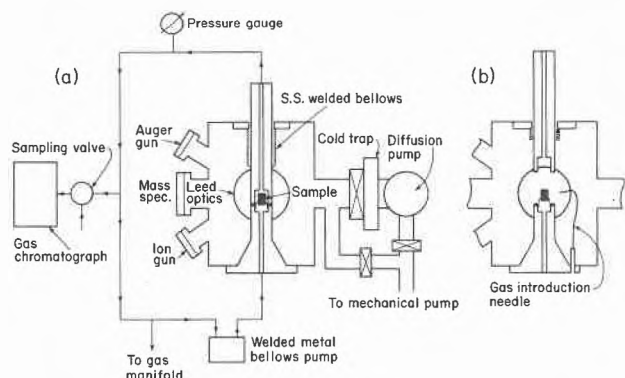


Fig. 1: Scheme of the apparatus for carrying out surface reactions at high and low pressures (10^{-8} Torr– 10^5 Torr) using small area (~ 1 cm²) samples that are characterized with various diagnostic techniques.

We also systematically vary the structure of the single crystal surfaces. Often additives are deposited on these surfaces, such as alkali metals (electron donors) or oxygen or halogens (electron acceptors) to modify the valency of surface atoms or block some of the surface sites. Reaction studies on crystal surfaces so modified reveal the molecular ingredients of heterogeneous catalysis and the complexity of many of the industrial catalyst systems.

The catalytic reactions that I am studying include hydrocarbon conversion over platinum, the transition metal-catalyzed hydrogenation of carbon monoxide, and the photocatalyzed dissociation of water over oxide surfaces.

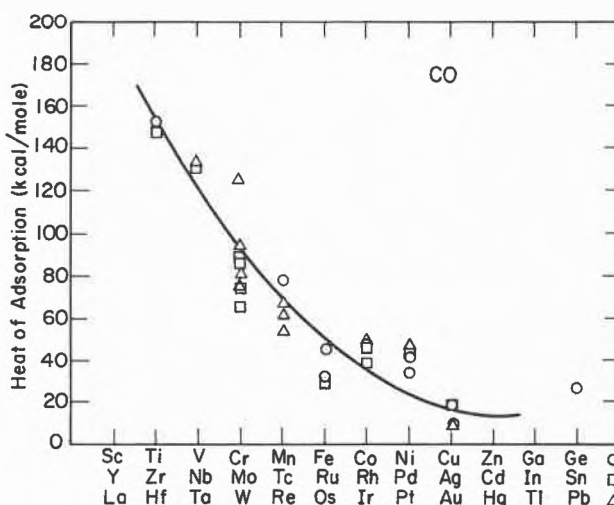
Our method of combined surface science and catalytic studies are similar to those used in synthetic organic chemistry. The catalysts that are used in the chemical technologies are small particles and are composed of many crystal faces. By investigating the catalytic behavior of each crystal face separately, we explore all the structural ingredients and additives which control the catalytic behavior, and thus we synthesize the catalyst. Of course, when using single crystal models for the working catalyst we should constantly compare their activity to that of the real catalysts to establish credibility for the models. These have been accomplished by comparing the rates of cyclopropane ring opening on platinum [4] and the hydrogenation of carbon monoxide on rhodium single crystal surface [5] with those on practical commercial catalyst systems. Excellent agreement was obtained for these reactions.

We review below what we have learned about heterogeneous catalysis from these surface science apprao-

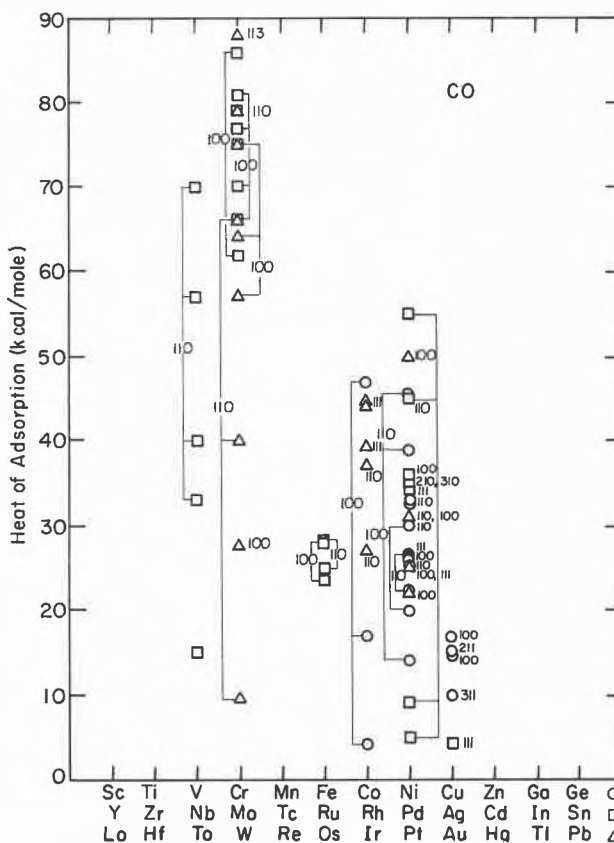
ches over the past 15 years and present models of the active catalyst surface that emerge from these studies.

A. The Surface is Heterogeneous on the Atomic Scale

The heats of chemisorption of diatomic molecules have been measured over transition metal surfaces [6] for the



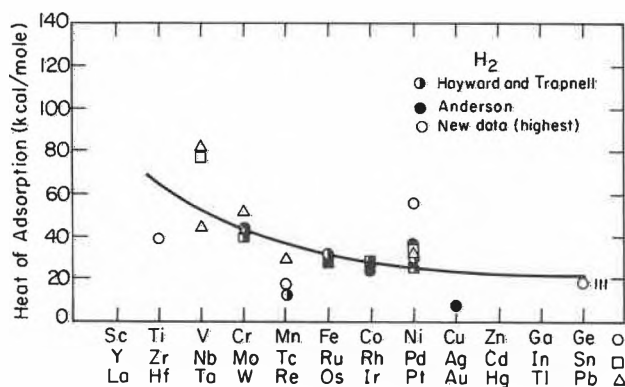
(a)



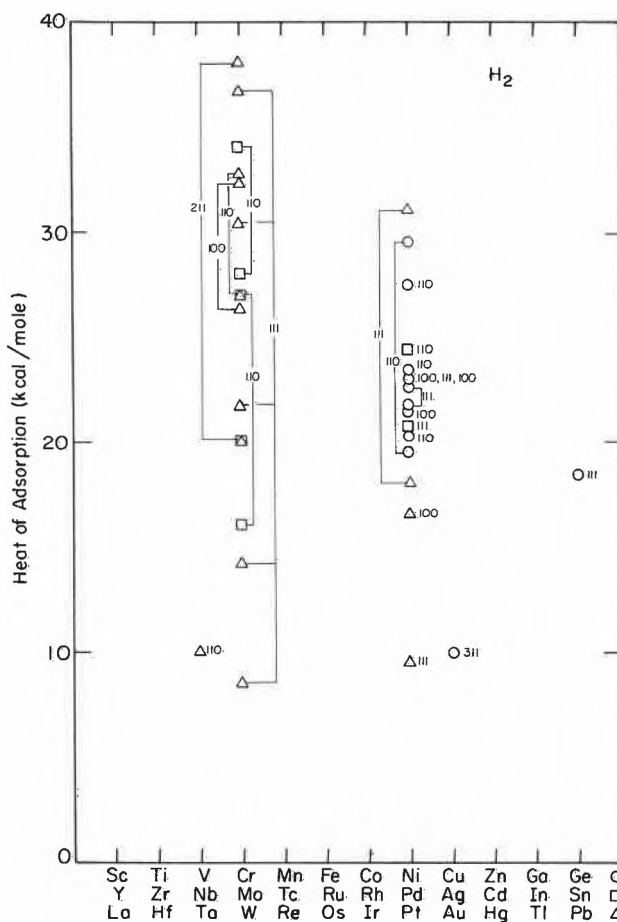
(b)

Fig. 2: Heats of chemisorption of CO for (a) polycrystalline surfaces of elements in the Periodic Table, and (b) various single crystal surfaces.

chemisorption of carbon monoxide and hydrogen in Fig. 2a, 2b, 3a, and 3b. On polycrystalline surfaces ΔH_{ads} decreases rather smoothly from left to right across the periodic table. For single crystal surfaces, the experimental data indicates that there are many heats of adsorption values for a given crystal face of a transition metal. Also, there are marked variations of the heat of adsorption from crystal face to crystal face.



(a)



(b)

Fig. 3: Heats of chemisorption of hydrogen for (a) polycrystalline surfaces of elements in the Periodic Table, and (b) various crystal surfaces.

For example, there is a 14 kcal difference between the highest and lowest binding energy state of CO on platinum crystal surfaces. Thus the surface appears to be heterogeneous on the atomic scale. There are various sites on a given crystal face which are distinguishable by their bonding strength, and the binding energies also vary greatly from crystal face to crystal face. A model of such a heterogeneous surface is shown in Fig. 4.

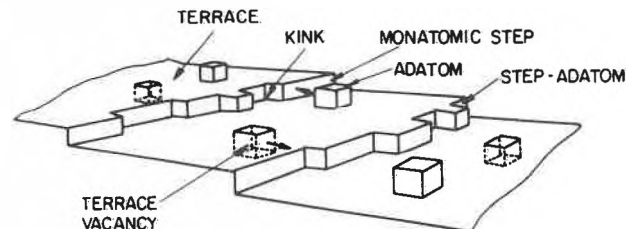


Fig. 4: Schematic representation of the heterogeneous surface on the Atomic Scale. Terrace, step, and kink atoms as well as point defects (adatoms and vacancies) have been identified by experiments.

There are several sites that are distinguishable even on a smooth (111) crystal face of an fcc metal. There are at least three binding states on this particular sur-

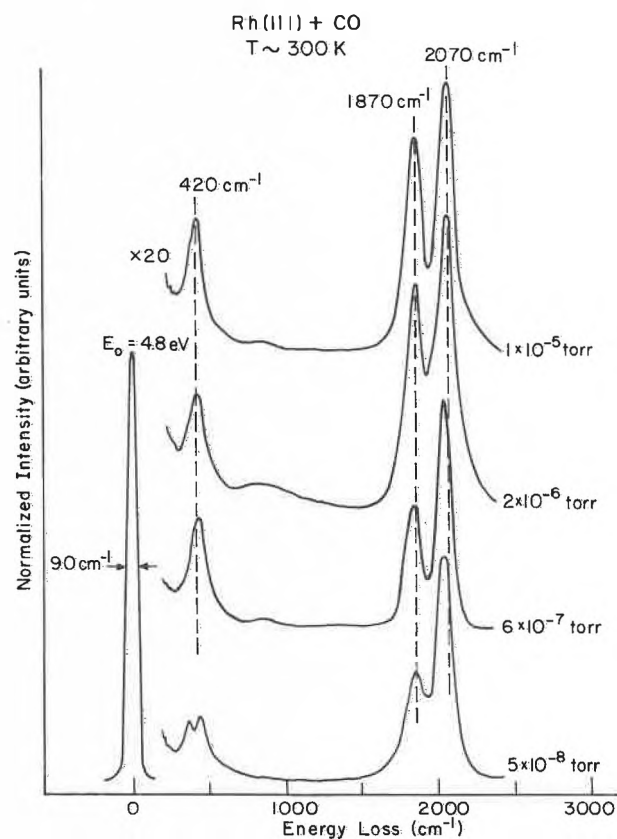


Fig. 5: High resolution electron loss spectra of CO chemisorbed on Rh(111) at 300 K as a function of pressure.

face. The molecule may be located on top of a surface atom in a bridge site, or in a 3-fold site. CO seems to prefer the on-top and bridge sites, while other species (oxygen, carbon, sulfur, and sodium) appear to like the highest coordination number (a 3-fold site in most cases) as determined by surface crystallography, LEED, or other techniques that have determined the site symmetry [7]. High resolution electron loss spectroscopy (HREELS) clearly shows that two binding sites of CO exist on the rhodium (111) crystal face where CO has different stretching frequencies [8]. This is shown in Fig. 5. The electron energy loss at 2070 cm^{-1} number corresponds to CO stretching vibration for a molecule located on top of a rhodium atom, while the lower frequency peak corresponds to a CO molecule located at a bridge site. Fig. 6a and 6b show CO molecule on a top and a bridge site, respectively, on two different surfaces as their structures were determined by surface crystallography [9, 10].

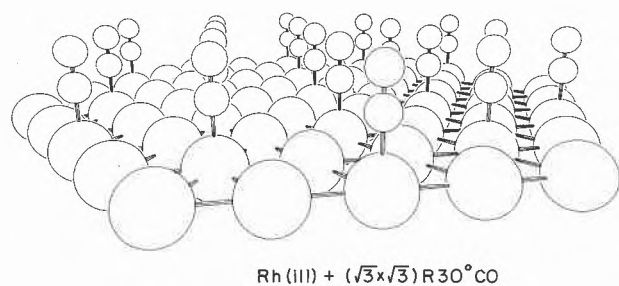


Fig. 6a: The structure of CO on the Rh(111) crystal face. Molecules occupy on-top positions. The rhodium-carbon spacing is 1.95 \AA and the CO spacing is 1.07 \AA .

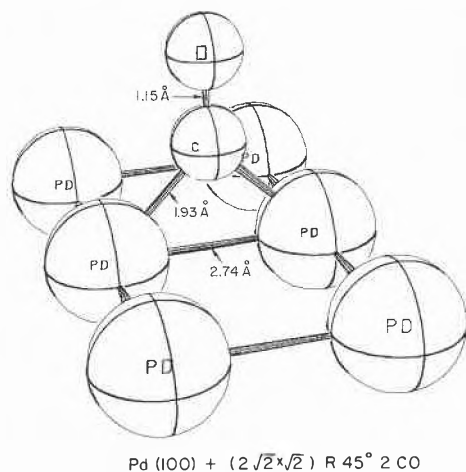


Fig. 6b: The adsorption structure of CO on Pd(100) crystal face at a $1/2$ monolayer coverage. The molecules are in the bridge positions.

Large change in the binding strengths of a given molecule occurs when it is located at different sites of lower coordination, such as at steps or a kink [11]. In general, the heats of adsorption of the molecules or transition metal surfaces increase when bound to such a surface

irregularity [12, 13]. Often the molecule dissociates more easily at such a site while only with difficulty at sites with higher numbers of nearest neighbors [14]. It is possible to prepare single crystal surfaces with periodic arrays of steps, one atom in height, or stepped surfaces which have a large concentration of kinks in the steps [15]. Several of these high Miller index surfaces are displayed in Fig. 7 and 8. By cutting crystal surfaces appropriately, both the average terrace width and the step or kink densities can be systematically varied. LEED studies permit the determination of both the average step separation and the step heights as long as these steps are ordered [15].

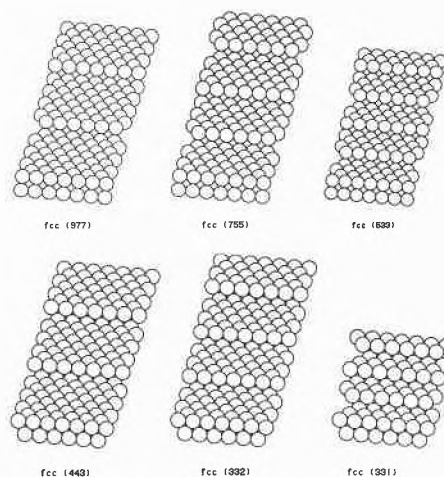


Fig. 7: Structure of several high Miller index stepped surfaces with different terrace widths and step orientations.

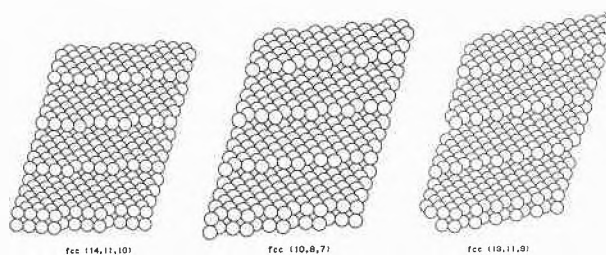


Fig. 8: The surface structures of several high Miller index surfaces with differing kink concentrations in the steps.

The dissociation of hydrogen [16] and carbon monoxide [17] on platinum crystal surfaces serves as a demonstration of the structure sensitivity of chemical bonding. Molecular beam surface scattering studies of $\text{H}_2\text{-D}_2$ exchange indicate that stepped platinum surfaces are almost an order of magnitude more active in forming HD upon a single scattering than the Pt (111) surface [15, 18]. The reason for this difference is due to a small $0.5\text{--}1.5\text{ kcal}$ activation energy necessary to dissociate the hydrogen molecules to atoms on the (111) crystal face. The dissociative adsorption of H_2 or D_2 at the step edges requires no such activation energy.

Photoelectron spectroscopy studies of CO adsorption on platinum surfaces which have a high density of kinks indicate that CO dissociates at the kink sites while adsorb as intact molecules on the terrace sites and in the steps [17]. Studies of hydrocarbon reactions on single crystal surfaces at low and at high pressures show the structure sensitivity of both the C-H and C-C bond breaking processes [19, 20]. By monitoring simultaneously the dehydrogenation and the hydrogenolysis of cyclohexane and cyclohexene, it was found that kinks are more active in dissociating C-C bonds than the other surface sites and are the sites most active for hydrogenolysis.

Kinetic studies on single crystal surfaces magnify the effects of small changes of binding or small changes in activation energies for bond breaking at the different surface sites if the bond formation or breaking at that site is rate determining. In this circumstance the activation energy of the chemical process that is to take place at that site appears in the exponent of the Arrhenius rate expression, thereby magnifying the effect of changing bond strength in an exponential manner. Thus minor changes in bonding strengths from site to site can give rise to orders-of-magnitude changes in chemical reaction rates that occur at the site accompanied by large variations in selectivity.

B. The Surface is Covered

Oudar et al. have correlated the heats of adsorption of sulfur on transition metal surfaces with the heats of formation of metal sulfides [21]. The correlation is good and indicates that the heats of adsorption are larger by 5–10 kcal/mole. Thus the combined strength of the metal-sulfur bonds at the surface has to be greater than in the bulk. This difference provides a thermodynamic driving force for sulfur segregation at the surface. Surface segregation is frequently observed for carbon, oxygen, or silicon on transition metal surfaces. In the case of binary alloys, the surface is enriched with that metal constituent that lowers the total surface free energy of the system [22]. As a result of the different bonding at the surface, as compared to that in the bulk, surfaces are likely to have different chemical compositions. This is verified for many alloy systems; particularly important is the formation of the strong metal-carbon and metal-hydrogen bonds which form between the hydrocarbon reactants and the metal surface under reducing conditions or between the oxygen and the metal during oxidation reactions.

As a consequence of the strong surface forces for bonding, the surface usually stores a large concentration of mobile hydrogen atoms during hydrocarbon reactions that can readily be transferred to and from the various reaction intermediates. Under these circumstances the surface is usually covered with a carbonaceous deposit that is held tenaciously during the catalytic surface reaction of hydrocarbons, while the surface is oxygen

covered during oxidation reactions [23]. The residence times of these strongly held adsorbates can be much longer than the reaction time. Therefore, they may provide the surface sites on which the reaction occurs instead of the clean metal surface, or may block certain surface sites to prevent or poison reactions which require the blocked sites.

C. Temperature Dependence of the Character of the Surface Chemical Bond

A great deal of evidence has been accumulated over the past several years indicating sequential bond breaking of molecules with increasing temperature. In order to demonstrate this process, we consider the chemical adsorption of acetylene (C_2H_2) on the Pt(111) crystal face [24]. LEED and HREELS studies indicate that the molecule adsorbed at 300 K (its structure is dis-

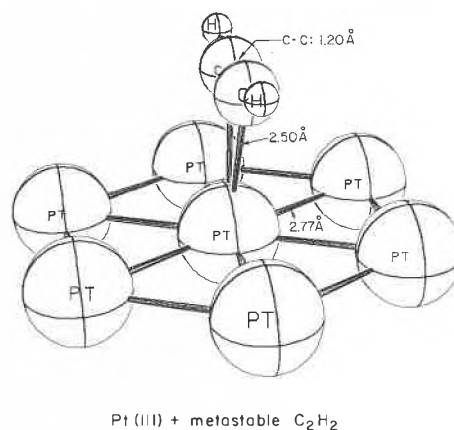


Fig. 9: Perspective view of a metastable C_2H_2 molecule on the (111) crystal face of platinum.

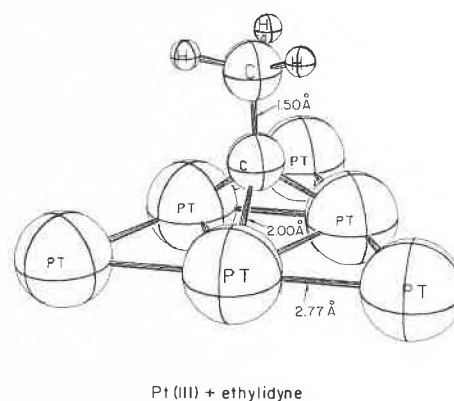


Fig. 10: Perspective view of ethylidyne on the Pt(111) crystal face. A stable structure reached after acetylene adsorption with the addition of hydrogen. The same structure is obtained upon the adsorption of ethylene.

played in Fig. 9) is bonded mostly to one platinum atom and the platinum-carbon distance is that characteristic of a covalent bond as determined by surface crystallography. The carbon-carbon distance in the adsorbed molecule is similar to that in ethylene. Upon heating this adsorbate to 370 K in the presence of small amounts of hydrogen, a rearrangement of the molecules takes place and they are converted to ethylidyne species that is shown in Fig.10 [25]. The C-C bond axis is perpendicular to the surface plane, and the C-C bond distance is stretched to a single bond. Both HREELS and LEED experiments indicate that similar species with different amounts of hydrogen are also stable (CH-CH_3 , C-CH_2). The ethylidyne molecule forms also at a temperature that is below the range where most hydrocarbon catalytic reactions occur (450–700 K). When this molecule is heated to the catalytically important temperature range, it decomposes. HREELS studies show the presence of CH species on the Rh(111) surfaces [26]. The surface is catalytically active in hydrocarbon reactions while it is covered with the carbonaceous fragments in this manner. Upon heating to over 700 K, the C-H species lose their hydrogen and the carbon atoms form a graphitic layer with the basal plane parallel to the surface as shown by LEED studies. This graphite layer renders the surface inactive during hydrocarbon reactions. The regeneration of the platinum surfaces requires a complete removal of the inactive carbon coating by oxygen or by other means (ion sputtering, for example). Such a sequential bond breaking of molecules with increasing temperatures has been observed on many transition metal surfaces which include iron [27], nickel [28], rhodium [26], and platinum [29]. The active carbonaceous fragments change with the changing surface structure of nickel from CH to C_2 species. In fact, early in the history of surface chemistry such temperature dependent changes have been detected and gave rise to the classification of physical adsorption and chemisorption where the transition of weak to strong chemical bonding of the adsorbate occurs as the temperature is increased. (N_2 dissociations to N atoms on iron surfaces with increasing temperatures.) One may take any reactive molecule, like diazomethane (CH_2N_2) and place it on a very reactive transition metal surface, like iron, where it remains intact as long as the temperature is low enough. With increasing temperature, sequential bond breaking occurs with small changes of thermal energy kT . The thermal energy changes needed to bring about bond breaking are much smaller than the broken-bond energy. Only at high temperature, above 700 K, does the thermodynamically most stable surface species form. Nevertheless, the molecular fragments that form in the intermediate temperatures, although metastable, remain unchanged on the surface in their temperature range of stability and keep the surface catalytically active and selective in hydrocarbon reactions.

D. The Importance of Additives for Selective Catalyzed Reactions

We have discussed the role of surface irregularities—steps and kinks—as markedly influencing the rate and reaction path of catalytic reactions. Usually additives of various types are employed to prepare the active catalyst that plays an important role in carrying out surface reactions selectively and at high rates or to increase the catalyst lifetime. Let us consider two types of catalyst additives, (1) one is deposited by a reaction mixture, and the other (2) that is added to the catalyst before the onset of the catalytic process during the preparation of the catalyst.

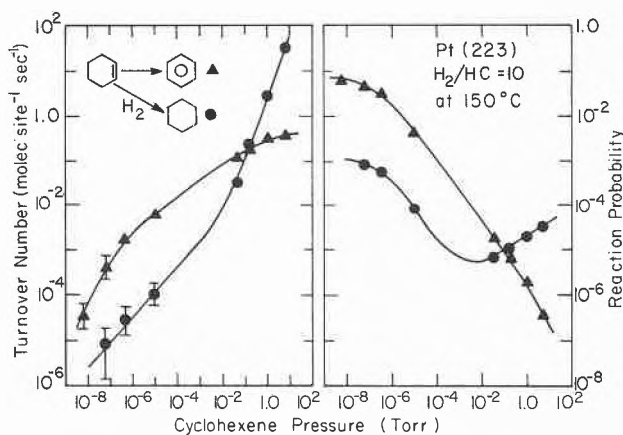


Fig. 11: Correlation of cyclohexene reaction rates and reaction probabilities over 10 orders of magnitude pressure range. The reactions were performed at 150°C over the stepped Pt(223) crystal surface with hydrogen to hydrocarbon ratio of 10.

1. In Fig.11, we show the turnover frequency for hydrogenation, and dehydrogenation of cyclohexene over Pt that was measured over 10 orders of magnitude reactant pressure range [30]. As expected, the reaction rate increases with pressure. Perhaps a more important parameter, however, is the reaction probability, i. e. how many product molecules form per incident molecule at the various pressures. This is obtained by dividing the turnover number with the incident flux of the reactant. As seen in Fig.11, the reaction probability is quite high at low pressures, but it drops to less than 10^{-6} at high pressures which are normally employed in the chemical technology. This is due to the long surface residence time of the molecules as compared to their frequency of collisions with the surface. Adsorbed hydrocarbon molecules may stay on the surface for seconds or longer, while collisions with the surface occur in every 10^{-5} seconds/cm² near atmospheric pressures. The residence time of the adsorbed hydrocarbon depends on its strength of binding and the temperature. It appears that at a given temperature the higher the molecular weight of the reactant, the longer it stays on the surface. For a given organic reactant molecule, temperature greatly influences the residence time. By

^{14}C labeling of the reactants, one can determine the time required for complete exchange for adsorbed organic layers by other adsorbates. These studies defined three temperature regimes that are distinguishable for a given molecule. At low temperatures (below 400 K for platinum) the organic molecule adsorbs and then readily desorbs in excess hydrogen. In the temperature range of 400–700 K, strongly bound molecular fragments form and a catalytic reaction takes place on top or in exchange with these fragments. The residence times of the strongly adsorbed fragments are 100 to 1000 times the turnover frequencies to form the product molecules. Thus in the first approximation we can assume the organic fragments are part of the active, stable catalytic surface. It is interesting to note that while the carbon atoms in the organic fragments do not readily exchange with the incident reactants, the hydrogen atoms contained in the fragments exchange well, as indicated by hydrogen-deuterium exchange studies. At about 700 K the organic fragments lose hydrogen and graphitize which renders the surface catalytically inactive. These changes are shown schematically in Fig. 12.

-
1. Low T ($< 440\text{ K}$), high H pressures clean metal catalysis reversible adsorption of hydrocarbons
 2. Medium T (440–700 K), H pressures catalysis by active C_xH_y fragments
 3. High T ($> 700\text{ K}$), H pressures multilayer carbon build-up poisoning by graphite
-

Fig. 12: The effect of the temperature dependent character of bonding with hydrocarbons on reactivity.

These results indicate that the reactants deposit their own catalytically active and selective surface during the first few milliseconds of the reaction at high pressures. This layer often introduces selectivity, i.e. it reduces the probability of facile competing reactions (hydrogenation or dehydrogenation) that compete with the much slower isomerization or dehydrocyclization. This way reactions that become much lower reaction probabilities can win out when competing with the more facile reactions. Future studies will have to verify the unique metal-carbon coordination and molecular structures of the active organic fragments that appear to act as necessary additives to the surface to carry out many important hydrocarbon conversion reactions selectively.

2. We present several examples to show how additives that are introduced during the preparation of the catalyst influence the rates, selectivity, and lifetime of catalytic reactions. Additives that are electron donors, such as potassium or sodium, or electron acceptors, like oxygen or chlorine, are frequently part of the catalyst formulation.

a) *Effects of potassium on iron during the hydrogenation of CO and NH_3 Synthesis*

During the catalytic hydrogenation of CO over oxidized iron, the initially rapid formation of hydrocarbons decreases within a few hours. AES studies show that the decline in the reaction rate is due to the rapid reduction of the oxide and the buildup of a multilayer of carbonaceous deposit on the surface that poisons the catalyst [31]. When potassium is added to the oxidized surface, an iron-oxygen-potassium phase forms that is stable in the reducing H_2/CO mixture. The presence of potassium prevents the buildup of carbon on the surface of the catalyst, and the catalyst remains remarkably active and stable for long periods. It appears that potassium catalyzes the removal of the surface carbon through a reaction cycle that is likely to involve the formation and decomposition of KOH and K_2CO_3 [32] to produce the net reaction, $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$.

When potassium is added to the iron surface during ammonia synthesis, it increases the heat of chemisorption of N_2 from about 9 kcal/mole to 13 kcal/mole; that, in turn, increases the surface concentration and residence time of these molecules [33]. Simultaneously, the activation energy for dissociation to nitrogen atoms is decreased by 3 kcal which results in a higher rate of dissociation. Since the dissociation of N_2 to atoms seems to be the rate limiting step in the formation of NH_3 , the rate of the reaction is increased.

b) *The effect of oxygen on the selectivity of platinum catalysts in hydrocarbon reactions.*

When platinum is heated in oxygen at elevated temperatures, a surface oxide forms with the oxygen atoms located just below the metal surface [34]. The Pt-O bond is so strong in this surface compound that the oxide remains stable indefinitely during high pressure hydrocarbon reactions that are always carried out in excess hydrogen. Single crystal studies indicate that when this oxide is produced on platinum surfaces with a high density of kinks, a large change in the selectivity of hydrocarbon reactions occurs [35]. The rate of C-C bond breaking hydrogenolysis reactions are accelerated at the expense of dehydrogenation reactions that require only C-H bond scission or at the expense of dehydrocyclization [20, 36]. It appears that a combination of strongly bound oxygen and surface irregularities of certain types can greatly influence the course of hydrocarbon reactions on platinum on account of the electronic changes that are induced at these surface sites.

c) *The effects of sulfur, oxygen, and chlorine in changing the surface structure of catalysts.*

When sulfur is deposited on nickel crystal surfaces in amounts much less than a monolayer, a restructuring of the surface occurs [37]. In the absence of sulfur, the clean Ni(111) crystal face has the lowest surface

energy and is, therefore the most stable. On this metal surface sulfur would occupy a 3-fold site to form three M-S bonds. Sulfur forms a stronger chemical bond with the metal on the (100) crystal face where it is located in a high coordination 4-fold site (four M-S bonds). As a result, the (100) crystal face becomes thermodynamically more stable when sulfur is introduced. This provides the driving force for the gross restructuring of the surface. Simultaneously, the catalytic activity declines rapidly. Strongly bound oxygen or the presence of carbon also causes restructuring of the clean metal surfaces [15]. Often the surface can regain its original structure when the adsorbate is removed. Chlorine is known to facilitate the redispersion of small metal particles that are deposited on high surface area oxide supports. While the mechanism of this redispersion process is not well understood, vapor transport is likely to be involved.

It is apparent that the surface structure of a catalyst does not remain unchanged during the chemical reaction. It may be different in the presence of hydrocarbons and in oxidizing environments. Additives can serve to stabilize the surface structure or to alter it to obtain better selectivity for structure sensitive reactions or higher surface area for higher rates.

d) The effect of NaOH to catalyze the Photodissociation of H₂O on SrTiO₃

When SrTiO₃ crystal surfaces are illuminated by light of greater than band gap energy (~3.1 eV) at 300 K in the presence of water, H₂ and O₂ evolve. This reaction occurs only in the presence of NaOH, however [38,39]. Surface studies using electron spectroscopy indicate that alkali hydroxides catalyze the hydroxylation of the oxide surface under these conditions [40]. The photoreaction actually takes place on the hydroxylated surface. Once water is dissociated to OH⁻ and H⁺ in the dark, in a NaOH catalyzed reaction, illumination that creates electrons and electron vacancies at the oxide surface proceed to reduce and to oxidize the surface species to create OH and H. Light also helps to regenerate the Ti³⁺ defect sites that have been oxidized to Ti⁴⁺ during the dissociative adsorption of water on the oxide surface [41].

e) The effects of IB metals, Cu, and Au on the catalytic activity of other transition metals.

The addition of Cu or Au to various transition metals influences markedly their selectivity in hydrocarbon conversion reactions. *Sinfelt* [42] reported that the rate of hydrogenolysis of ethane has decreased exponentially upon the addition of copper to the nickel catalyst. The dehydrogenation activity of cyclohexane, however, has not been diminished by the addition of the IB metal. Similar results have been reported when gold was added to platinum [43]. As a consequence the selectivity for dehydrogenation or for isomerization reactions has greatly increased.

It was also reported recently that a monolayer of gold increases the dehydrogenation rate of cyclohexene on platinum by 5-fold. The addition of gold to palladium also increased the rate of oxidation of hydrogen to produce water by over an order of magnitude [45]. The presence of gold on platinum and iridium also increases the lifetime of the transition metal catalysts during hydrocarbon reactions. Thus it appears that the relatively inactive gold and copper change and greatly improve, in some cases, the activity, selectivity, and lifetime of several transition metal catalyst systems. While this effect is not fully understood, both electronic and structural changes that occur when gold or copper are added are considered important to produce the observed changes of catalytic behavior.

The Building of High Technology Catalysts

Surface science studies identified many important features of the active and selective catalyst systems by scrutinizing the surface on the molecular scale. Various surface sites were identified with distinguishable chemical bonding and the role of surface irregularities, steps, and kinks in breaking large binding energy chemical bonds (C-C, C-H, C=O) have been verified. The influence of additives in catalyzing side reactions, or by blocking sites of undesirable chemistry, by increasing the adsorbate bond strength or in restructuring the surface have been recognized. By application of this molecular level understanding of the working catalysts, we aim to build new catalysts with desired activity, selectivity, or lifetime. Thus we hope to convert the field of heterogeneous catalysis to high technology where the principles of surface science are employed to develop the next generation of catalyst systems.

There is already such a group of high technology catalysts—the zeolites [46]. These alumina silicates are synthesized with different Al-Si ratio and pore structure that permits systematic variation of their acidity and their ability to accept molecules of certain shape into their pores while rejecting others (shape selectivity). Intensive studies of bimetallic systems composed of a transition metal and copper or gold will also likely lead to the design of a new generation of catalysts. Atomic scale surface studies of catalytic systems, the correlation of their surface structure, composition, and oxidation state, with their catalytic reaction rates, selectivity, and catalyst lifetimes seem to be a promising approach to build new catalysts.

Acknowledgement

This work was supported by the Division of Chemical Sciences, Office of Basic Sciences, U.S. Department of Energy under Contract W-7405-ENG-48.

References

- 1 G. A. Somorjai: *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*, Cornell University Press, 1981.
- 2 G. A. Somorjai: *Adv. Cat.* 26 (1977) 1.

- 3 *W. D. Blakely, E. Kozak, B. A. Sexton, and G. A. Somorjai*: *J. Vac. Sci. & Technol.* 13 (1976) 1091.
- 4 *D. R. Kahn, E. E. Petersen, and G. A. Somorjai*: *J. Catal.* 34 (1974) 294.
- 5 *B. A. Sexton and G. A. Somorjai*: *J. Catal.* 46 (1977) 167.
- 6 *I. Toyoshima and G. A. Somorjai*: *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 19 (1979) 150.
- 7 *M. A. Van Hove and G. A. Somorjai*: in *Structure and Bonding*, Vol. 38 Springer-Verlag, 1979.
- 8 *L. H. Dubois and G. A. Somorjai*: *Surface Sci.* 91 (1980) 514.
- 9 *R. J. Behm, K. Christmann, G. Ertl, M. A. Van Hove, P. A. Thiel, and W. H. Weinberg*: *Surface Sci.* 88 (1979) L59.
- 10 *S. Andersson and J. P. Pendry*: *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 363.
- 11 *D. I. Hagen, B. E. Nieuwenhuys, G. Rovida, and G. A. Somorjai*: *Surface Sci.* 57 (1976) 632.
- 12 *S. M. Davis and G. A. Somorjai*: *Surface Sci.* 91 (1980) 73.
- 13 *D. M. Collins, W. E. Spicer*: *Surface Sci.* 69, (1977) 85.
- 14 *B. Land, R. W. Joyer, and G. A. Somorjai*: *Proc. Roy. Soc. A*, 331 (1972) 335.
- 15 *D. W. Blakely and G. A. Somorjai*: *Surface Sci.* 65 (1977) 419.
- 16 *M. Salmerón, R. J. Gale, and G. A. Somorjai*: *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 5324.
- 17 *R. Mason and G. A. Somorjai*: *Chem. Phys. Lett.* 44 (1976) 468.
- 18 *M. Salmerón, R. J. Gale, and G. A. Somorjai*: *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 2807.
- 19 *D. M. Blakely and G. A. Somorjai*: *J. Catal.* 42 (1976) 181.
- 20 *W. D. Gillespie, R. K. Herz, and G. A. Somorjai*: (to be published).
- 21 *J. Oudar*: *Mat. Sci. & Engin.* 42 (1980) 101.
- 22 *S. H. Overbury and G. A. Somorjai*: *Discussion Meeting of the Faraday Soc.* 60 (1975) 279.
- 23 *D. W. Blakely and G. A. Somorjai*: *Nature* 258 (1975) 580.
- 24 *L. L. Kesmodel, L. H. Dubois, and G. A. Somorjai*: *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 2180.
- 25 *L. L. Kesmodel, L. H. Dubois, and G. A. Somorjai*: *Chem. Phys. Lett.* 56 (1978) 267.
- 26 *L. H. Dubois, D. G. Castner, and G. A. Somorjai*: *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5234.
- 27 *T. N. Rhodin, C. Bruckner, and A. Anderson*: *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 894.
- 28 *H. Ibach, H. Hopster, and B. Sexton*: *App. Surf. Sci.* 1 (1977) 1.
- 29 *S. M. Davis and G. A. Somorjai*: (to be published).
- 30 *S. M. Davis and G. A. Somorjai*: (submitted to *J. Catal.*)
- 31 *D. J. Dwyer and G. A. Somorjai*: *J. Catal.* 52 (1978) 291.
- 32 *M. J. Verao and A. T. Bell*: *Fuel* 57 (1978) 194.
- 33 *G. Ertl, M. Weiss, and S. Lee*: *Chem. Phys. Lett.* 60 (1979) 391.
- 34 *H. Niehus and G. Comsa*: *Surface Sci.* 93 (1980) L147.
- 35 *C. E. Smith, J. P. Biberian, and G. A. Somorjai*, *J. Catal.* 57 (1979) 426.
- 36 *W. D. Gillespie, R. K. Herz, E. E. Petersen, and G. A. Somorjai*: *J. Catal.* (to be published 1981).
- 37 *G. A. Somorjai*, *J. Catal.* 27 (1972) 453.
- 38 *F. T. Wagner and G. A. Somorjai*: *J. A. C. S.* 102 (1980) 5494.
- 39 *F. T. Wagner and G. A. Somorjai*: *Nature* 285 (1980) 559.
- 40 *S. Ferrer and G. A. Somorjai*: *Surface Sci.* 94 (1980) 41.
- 41 *S. Ferrer and G. A. Somorjai*: *Surface Sci.* 97 (1980) L304.
- 42 *J. H. Sinfelt*: *Adv. in Catalysis* 23 (1973) 91.
- 43 *D. I. Hagen and G. A. Somorjai*, *J. Catal.* 41 (1976) 446.
- 44 *J. W. A. Sachtler, M. A. Van Hove, J. P. Biberian, and G. A. Somorjai*: (submitted to *Phys. Rev. Lett.*).
- 45 *Y. L. Lau, J. Criado, and M. Boudart*: *Nouveau Journal de Chimie* 1 (1977) 461.
- 46 *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ed. J. Rabo, *Am. Chem. Soc. Monograph* 171 (1976).

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.

Di- π -Methan-Umlagerungen von methylsubstituierten Allylbenzolen *

Jean-Pierre Fasel und Hans-Jürgen Hansen **

Institut für Organische Chemie der Universität, Pérolles, CH-1700 Freiburg

Abstract

Allylbenzene (3) and its derivatives bearing methyl groups at the aromatic ring or at C(1') of the allyl chain (see scheme 1–3, and 6) can cleanly be transformed into the corresponding cyclopropylbenzenes via a triplet di- π -methane rearrangement when irradiated with a mercury high pressure lamp through a filter of Jena glass in acetonitrile/acetone solution. Under the same conditions 2'-butenyl-3,5-dimethylbenzene (15) shows only a rapid trans, cis isomerization. Also no di- π -methane rearrangement is observed

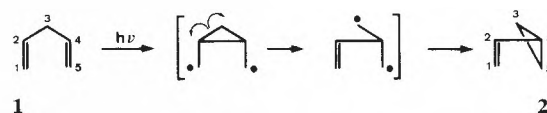
when (2'-methylallyl)-3,5-dimethylbenzene is irradiated in acetonitrile/acetone solution. Irradiations of the allylbenzenes in benzene solution using a quartz filter give as a rule complex reaction mixtures due to subsequent photoreactions of the primarily formed cyclopropylbenzenes (see scheme 4–6).

Photochemische Di- π -Methan-Umlagerungen (1 \rightarrow 2; vgl. [1]), bei denen im reagierenden Basissystem die eine Vinyleneinheit durch einen Phenylrest ersetzt wurde und die andere Teil eines frei beweglichen Allylsystems

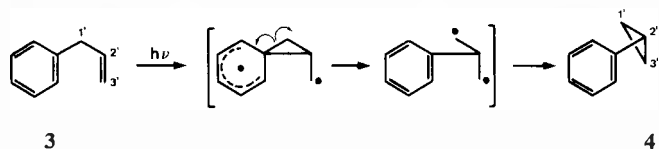
* Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1980.

Teilweise vorgetragen (J.-P.F.) an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern, 17. Oktober 1980.

** Korrespondenz-Adresse: Prof. Dr. H.-J. Hansen, Institut für Organische Chemie der Universität, Pérolles, CH-1700 Freiburg i. Ü.

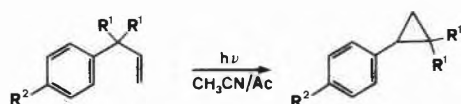


ist (3→4), sind noch nicht sehr eingehend untersucht worden (vgl. z. B. [2]). Im folgenden berichten wir – in Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. [3, 4]) – über solche «aromatischen» Di- π -Methan-Umlagerungen (3→4) einfacher Allylbenzole, die ausschliesslich vom Triplettzustand aus erfolgen (bezüglich aromatischer Di- π -Methan-Umlagerungen, die sehr wahrscheinlich vom Singulettzustand ausgehen, vgl. [1, 2, 5]).



Wie wir fanden, lassen sich sogar das aromatische Basissystem selbst, nämlich Allylbenzol (3), sowie methylsubstituierte Derivate davon bei der Bestrahlung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe durch ein Filterrohr aus Jenaer Glas in Acetonitrillösung, der 5 Vol.-% Aceton als Triplettensensibilisator zugesetzt ist, zu Cyclopropylbenzol (4) bzw. seine entsprechenden methylsubstituierten Derivate umsetzen¹. Da keinerlei Photoaktivität unserer Allylbenzolsysteme zu beobachten war, wenn die Bestrahlung unter gleichen Bedingungen in reinem Acetonitril vorgenommen wurde, nehmen wir an, dass die Di- π -Methan-Umlagerungen in unseren Systemen sensibilisiert vom Triplettzustand des aromatischen Systems aus eintreten (siehe auch später)².

Schema 1:



R ¹ = R ² = H:	3 (38,3%)	48 Std.	4 (21,2%) *
R ¹ = CH ₃ , R ² = H:	5 (4%)	37,5 Std.	6 (80,0%) *
R ¹ = H, R ² = CH ₃ :	7 (15,3%)	48 Std.	8 (43,0%) *

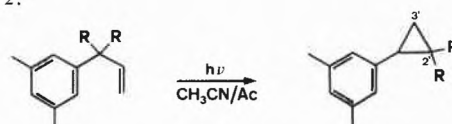
* Produktausbeute auf umgesetzten Reaktanten bezogen.

¹ Standardmässig wurden jeweils ca. 1–2 mmol Allylbenzolsubstrat in 150–250 ml Acetonitril/Aceton-Lösung mit einer 125-W-Lampe (Philips HPK 125) durch ein Jenaer Glasrohr (Wandstärke 1,25 mm) in einer Umlaufapparatur der Firma H. Mangels (Roisdorf b. Bonn/BRD) unter Argon oder Stickstoff bestrahlt. – In ähnlicher Weise wurden auch Bestrahlungen in Benzollösung ausgeführt. In diesen Fällen war das Jenaer Glasrohr durch ein Quarzrohr ausgetauscht worden. – Alle gas-chromatographischen Analysen der Reaktionsgemische wurden mit Decan-Dodecan als internen Standard durchgeführt. Wenn zu den Schemata keine weiteren Bemerkungen gemacht werden, beziehen sich die Ausbeuteangaben auf diese Analysen. – Alle Lösungsmittel wurden in der Qualität «zur Analyse» verwendet. – Die Struktur der isolierten, reinen Produkte wurde spektroskopisch bestimmt.

² Man vergleiche hierzu E_T(Aceton) = 79–82, E_T(Toluol) = 82,5 und E_T(p-Xylol-Durol) = 80,4–80,0 kcal/mol [6]. – Bei den Photoreaktionen in der Acetonitril/Acetonlösung beobachteten wir bei langen Bestrahlungsdauern als in geringen Mengen auftretendes Nebenprodukt 2-Hydroxy-2-methyl-4-pentanon. Bei Bestrahlungen in reinem Aceton nahm die Menge dieses «Acetondimeren» zu.

In Schema 1 sind die Bestahlungsergebnisse mit 3, seinem 1',1'-Dimethyl- und 4-Methylderivat 5 bzw. 7 zusammengestellt. Sie zeigen, dass diese Photoreaktionen auch präparatives Interesse besitzen und besonders gut verlaufen, wenn die Allylkette zwei 1'-ständige Methylgruppen trägt³. Aber auch schon eine Methylgruppe am Phenylkern scheint die Triplett-Di- π -Methan-Umlagerung im Vergleich zum Basissystem 3 zu begünstigen. Die Lage der Methylgruppen im Produkt 6 zeigt an, dass zumindest in diesem Fall der Phenylrest die für die Di- π -Methan-Umlagerung erforderliche 1,2-Wanderung eingegangen ist. Dies dürfte wohl auch für die Bildung von 4 und 8 zutreffen, wenngleich ihre Bildung auch durch eine 1,2-H-Wanderung (von C(1') nach C(2')) im angeregten Triplettzustand der Allylkette eingeleitet werden könnte (vgl. hierzu die Diskussion in [7]). Um diese mechanistische Zweideutigkeit zu beseitigen, haben wir Allyl-3,5-dimethylbenzol (9) und sein 1',1'-Dideuterioisomer 9-d₂ unter den genannten Bedingungen bestrahlt. Die Ergebnisse waren eindeutig (Schema 2), denn unabhängig von der Bestrahlungsdauer wurde aus 9-d₂ die deuterierte Cyclopropylverbindung 10-d₂ erhalten, die beide Deuteriumatome am selben C-Atom trug⁴, d. h. bei der Photoreaktion von 9 bzw. 9-d₂ tritt eine 1,2-Phenylverschiebung ein (vgl. 3→4). Auch bei den Allyl-3,5-dimethylbenzolen lagert sich die 1',1'-Dimethylverbindung 11 (Schema 2) sehr viel leichter unter 1,2-Phenylwanderung um als 9.

Schema 2:



R = H:	9 (6%)	139 Std.	10 (34%) *
R = D:	9-d ₂ (32/6%)	24/111 Std.	10-d ₂ (27/33%) *
R = CH ₃ :	11 (3%)	21 Std.	12 (39%) *

* Ausbeute an isolierter, reiner Verbindung.

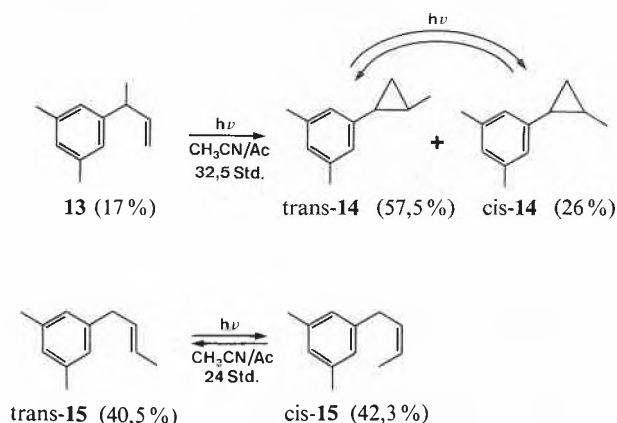
Ebenso wie die Verbindungen 9, 9-d₂ und 11 liess sich auch (1'-Methylallyl)-3,5-dimethylbenzol (13) photochemisch umsetzen, wobei bei längeren Bestrahlungs-

³ Die Allylbenzole und ihre entsprechenden Cyclopropylverbindungen lassen sich leicht durch präparative Gas-Chromatographie an Carbowax-20-M-Säulen (12% Carbowax auf Chromosorb W) voneinander trennen. Auch die Bestrahlung bis zum vollständigen Umsatz der Reaktanten, Abtrennung von Polymeren und polaren Acetonprodukten durch Chromatographie an Kieselgel mit Hexan und anschliessende Destillation der Hexanrückstände im Kugelrohr führt zu reinen Cyclopropylverbindungen.

⁴ Diese Aussage lässt sich zweifelsfrei aus dem ¹³C-NMR-Spektrum von 10-d₂ ableiten, das bei Protonenentkopplung für C(2') ein Quintuplett (¹J(C,D) ~ 25 Hz) und für C(3') ein Singulett aufweist, wobei C(2') aufgrund des Deuteriumisotopeneffektes gegenüber C(3') um 0,45 ppm nach höherem Feld verschoben erscheint.

dauern ein photostationäres 2:1-Gemisch von trans- und cis-(2'-Methylcyclopropyl)-3,5-dimethylbenzol

Schema 3*:

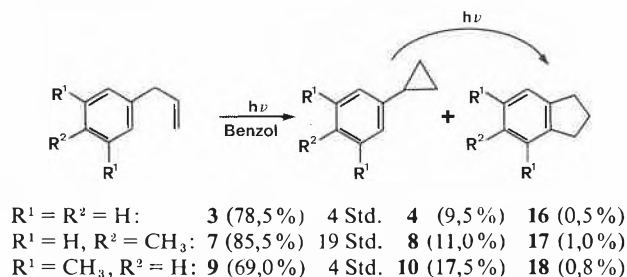


* Gas-chromatographisch, ohne Standard bestimmte Ausbeuten werden angegeben.

(trans- und cis-14) entstand (Schema 3)⁵. Aus reinem trans- oder cis-14 wurde bei ca. 8 Std. Bestrahlungsdauer ebenfalls ein ca. 2:1-Gemisch von trans- und cis-14 erhalten. Im Gegensatz zu 13 konnten seine 3'-Methylisomeren trans- und cis-15 nicht zu trans- und cis-14, den erwarteten Di- π -Methan-Umlagerungsprodukten, photocyclisiert werden (Schema 3)⁶. Als einzige sich abspielende Photoreaktion wurde eine rasch verlaufende trans,cis-Isomerisierung beobachtet⁷.

Prinzipiell lassen sich die hier geschilderten aromatischen Di- π -Methan-Umlagerungen auch bei der Bestrahlung der Allylbenzole durch Quarz in Benzollösung erreichen¹, doch werden unter diesen Bedingungen bekannte, photochemische Folgereaktionen der

Schema 4*:



* Ausbeuteangaben bezogen auf eingesetzten Reaktanten.

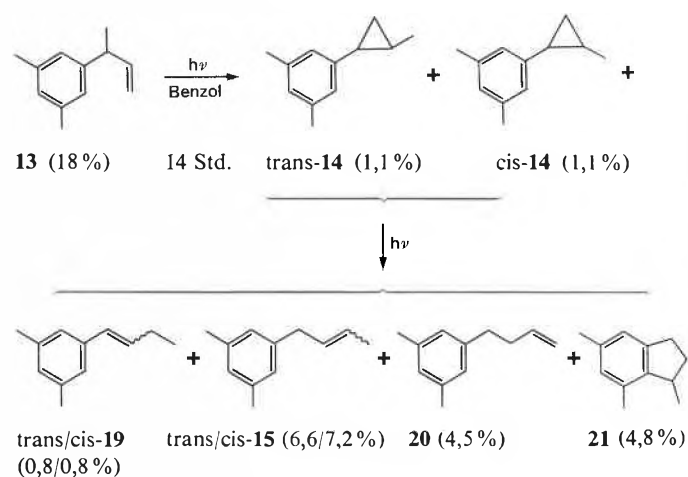
⁵ Bei geringen Photoumsätzen ($\leq 2\%$) von 13 betrug das trans/cis-14-Verhältnis ca. 4,1:1.

⁶ Auch die Bestrahlung von (2'-Methylallyl)-3,5-dimethylbenzol in Acetonitril/Aceton ergab kein (1'-Methylcyclopropyl)-3,5-dimethylbenzol als Di- π -Methan-Umlagerungsprodukt. Nach 24 Std. Bestrahlung wurden 36% des Reaktanten ohne nennenswerte Bildung von Photoprodukten zurückgewonnen.

⁷ Vgl. hierzu jedoch die von Comtet [8] beobachtete Triplett-Di- π -Methan-Umlagerung von 2'-Butenylbenzol in der Gasphase!

gebildeten Phenylcyclopropane beobachtet (vgl. hierzu die in [9] abgehandelten Reaktionen). In Schema 4 ist der Verlauf der Photolysen von 3, 7 und 9 zusammengefasst⁸. Befindet sich auch nur eine Methylgruppe in 1'-Stellung der Allylkette, so wird die Photoreaktion in Benzol noch wesentlich komplizierter, wie Bestrahlungsexperimente mit 13 verdeutlichen (Schema 5; vgl. hierzu [9]). Offenbar reagieren die primär entstandenen

Schema 5*:



* Ausbeuteangaben bezogen auf die eingesetzte Menge an 13.

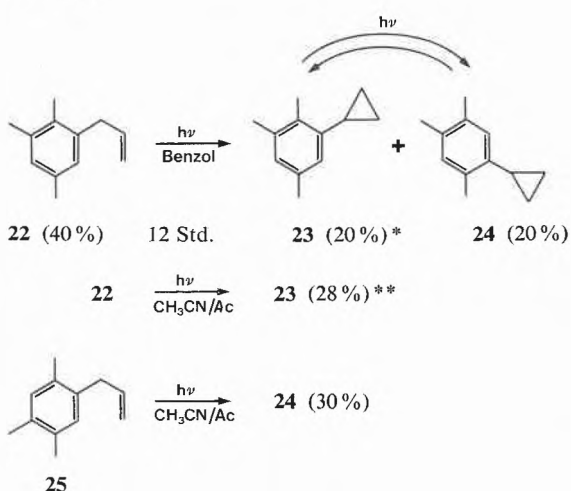
Phenylcyclopropane trans- und cis-14 bei der Singulettanregung unter Öffnung der C(1'),C(2')-Bindung zu einem Singulett-1,3-Diradikal, das sowohl zu einem Semibenzolvorläufer für 21 cyclisieren als auch 1,2- sowie 1,4-H-Verschiebungen und Bildung von trans/cis-15 (H-C(2') \rightarrow C(1')), trans/cis-19 (H-C(1') \rightarrow C(2')) bzw. 20 (H-C(4') \rightarrow C(1')), eingehen kann⁹. Im angeregten Triplettzustand von trans- und cis-14 wird ausschließlich trans,cis-Isomerisierung beobachtet (vgl. Schema 3).

Eine weitere Nebenreaktion – von der Photochemie von Alkylbenzolen her gut bekannt [10] – beobachteten wir bei der Bestrahlung von Allyl-2,3,5-trimethylbenzol (22) in Benzol. Hierbei bildeten sich als Hauptprodukte stellungsisomere Cyclopropylbenzole, nämlich das erwartete 2,3,5-Trimethylderivat 23 und als Folgeprodukt davon das 2,4,5-Trimethylderivat 24, sowie in geringeren Mengen, in ihrer Struktur noch nicht sicher zugeordnete Allylbenzolisomere zu 22 (Schema 6).

⁸ Bei der Bestrahlung bildet sich auf dem Quarzrohr der Lampe rasch ein Belag unlöslichen Materials, so dass die Photoreaktion ohne Reinigung des Quarzrohres bald zum Erliegen kommt. Die Photoreaktion von 9 in Benzol wird in Gegenwart von 5 Moläquivalenten trans-Piperin vollständig unterdrückt, d. h., auch in Benzollösung erfolgt die Cyclopropanbildung sehr wahrscheinlich über den angeregten Triplettzustand der Reaktanten.

⁹ Die Bestrahlung eines trans/cis-Gemisches von 14 in Benzol ergab das Gemisch von 15 und 19-21, in etwas anderer Zusammensetzung.

Schema 6:



* Gas-chromatographisch, ohne Standard bestimmte Ausbeuten.

** Ausbeute an isoliertem, reinem Material.

Auch in diesem Fall führte die Bestrahlung von **22** in Acetonitril/Aceton zur ausschliesslichen Bildung von **23**, und es traten auch keine Isomeren zu **22** auf. In gleicher Weise ergab die Photoreaktion von Allyl-2,4,5-trimethylbenzol (**25**) in Acetonitril/Aceton nur **24**. Auch bei der Bestrahlung von Allylmesitylen bewährte sich das «Acetonverfahren», denn in langsamer Photoreaktion bildete sich Cyclopropylmesitylen. Hingegen

wurde diese Verbindung bei der Bestrahlung in Benzol nicht beobachtet. Allerdings wies unabhängig synthetisiertes Cyclopropylmesitylen bei der Bestrahlung in Benzol nur eine geringe Lebensdauer auf. Als nicht «Di- π -Methan-reaktiv» in Lösung erwies sich 1-Allylnaphthalin. Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. *M. Cosandey* und *W. Bernhard*, Institut für Organische Chemie der Universität Freiburg i. Ü. für die Aufnahme von ^{13}C -NMR- bzw. Massenspektren. Die Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Literaturverzeichnis

- 1 *S.S.Hixson, P.S.Mariano* und *H.E.Zimmerman*: Chem. Rev. 73 (1973) 531.
- 2 *H.Morrison*: in Organic Photochemistry (Ed.: A. Padwa), Marcel Dekker, Inc., New York 1979, Vol. 4, S. 143 ff.
- 3 a) *U.Koch-Pomeranz, H.-J.Hansen* und *H.Schmid*: Helv. Chim. Acta 58 (1975) 178;
b) *U.Koch-Pomeranz, H.Schmid* und *H.-J.Hansen*: ibid. 60 (1977) 768.
- 4 *H.Bader* und *H.-J.Hansen*: Helv. Chim. Acta 62 (1979) 2613.
- 5 a) *H.E.Zimmerman, T.P.Gannett* und *G.E.Keck*: J. Amer. Soc. 100 (1978) 324;
b) Idem: J. Org. Chem. 44 (1979) 1982.
- 6 *S.L.Murov*: Handbook of Photochemistry, Marcel Dekker, Inc., New York 1973.
- 7 *M.J.Bullivant* und *G.Pattenden*: J. C.S. Perkin I (1976) 249.
- 8 a) *M.Comtet*: J. Amer. Chem. Soc. 91 (1969) 7761;
b) Idem: ibid. 92 (1970) 5308.
- 9 *S.S.Hixson*: in Organic Photochemistry (Ed.: A. Padwa), Marcel Dekker, Inc., New York 1979, Vol. 4, S. 191 ff.
- 10 *D.Bryce-Smith* und *A.Gilbert*: Tetrahedron 32 (1976) 1309.

Synthese von Bicyclo[4.3.1]dec-1(9)-en*

Hans-Rudolf Leu, Hans Schori und Reinhart Keese**

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

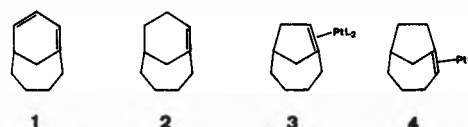
Abstract

The preparation of Bicyclo[4.3.1]dec-1(9)-en via intramolecular Wittig-reaction is described. Some properties of this Bredt-olefin are mentioned.

Im Zuge unserer Untersuchungen über Metallkomplexe von Bredt-Olefinen hatten wir festgestellt, dass Bicyclo[4.3.1]deca-1(9)-7-dien (**1**) aus Äthylenbistriphenylphosphinplatin(0) zwar Äthylen freisetzt, ein Komplex von **1** aber nicht isoliert werden konnte. Dieser im Vergleich mit den isolierbaren Bistriphenylphosphinplatin(0)-Komplexen von Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-en (**3**) und Bicyclo[4.2.1]non-1-en (**4**) ($L = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) [1] sowie dem Tetracarbonylisenkomplex von **1** [2] bemerkenswerte Unterschied veranlasste uns,

die Komplexierung von Bicyclo[4.2.1]dec-1(9)-en (**2**) mit Übergangsmetallverbindungen zu untersuchen.

Schema 1:

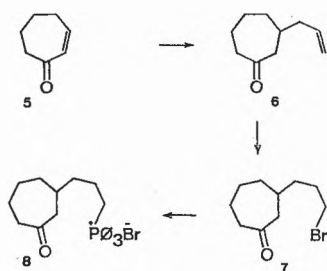


Hier teilen wir zunächst die Herstellung des Bredt-Olefins Bicyclo[4.3.1]dec-1(9)-en durch intramolekulare Wittig-Reaktion [3] mit. Diese Verbindung war früher auf anderem Wege hergestellt worden [4, 5]. Das benötigte Ketophosphoniumsalz **8** ist aus Cycloheptonen (**5**) [6] leicht zugänglich. Durch TiCl_4 induzierte Reaktion mit Allyltrimethylsilan [7] entsteht aus Cycloheptonen **5** das Ketoolefin

* Eingegangen am 27. November 1980.

** Korrespondenz-Adresse: Prof. R. Keese, Institut für Organische Chemie der Universität, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern.

Schema 2:



6. Dieses wird durch Reaktion mit Bromwasserstoff unter UV-Bestrahlung [7] zum Ketobromid **7** umgesetzt und liefert seinerseits mit Triphenylphosphin in einer Gesamtausbeute (über die 3 Stufen) von 56% das Ketophosphoniumsalz **8**. Die Einführung der Seitenkette in die Michael-Position von **5** mittels dem aus acetalgeschütztem 1-Brom-propanol zugänglichen Di-alkyl-kupfer-lithium-reagens [8] verlief in diesem Fall mit wesentlich geringerer Ausbeute und wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

Die intramolekulare Wittig-Reaktion wurde nach dem von *Becker* [3] beschriebenen Verfahren mit Natriumhydrid in Tetraglyme unter Zusatz von wenig Isoamylalkohol durchgeführt und ergab nach gaschromatographischer Trennung reines Bicyclo[4.3.1]dec-1(9)-en. Mit einer Ausbeute von 56% ist diese Wittig-Reaktion mit der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion, bei der **2** mit 55% entsteht [5], voll konkurrenzfähig.

Die oben erwähnten, von *Becker* für die intramolekulare Wittig-Reaktion beschriebenen Bedingungen [3] ergeben nach unseren Erfahrungen bessere Ausbeuten als solche, bei denen tert.-Butanol, Hexamethyldisilazan oder 2,6-di-tert.-Butyl-p-kresol anstelle von 2-Methyl-2-butanol verwendet wurden.

Die Struktur von **2** wird durch das ^{13}C -NMR-Spektrum gestützt, IR- und ^1H -NMR-Spektren stimmen mit denen von *Shea* [5] beschriebenen überein.

Orientierende Versuche haben ergeben, dass das Bredt-Olefin **2** deutlich stabiler als das Dien **1** ist. Bei der Reaktion von **2** mit Bistriphenylphosphinäthylenplatin (0) wird überraschend kein Äthylen freigesetzt. Das Bredt-Olefin **2** gleicht in dieser Beziehung Cyclohexen, da mit diesem bei der entsprechenden Umsetzung ebenfalls kein freies Äthylen entsteht. Offenbar ist **2** ein relativ «normales», trisubstituiertes Olefin, eine Folgerung, die kürzlich für **2** aus MNDO-Rechnungen abgeleitet wurde [9].

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben siehe [10] des Literaturverzeichnisses. 3-(Prop-2-enyl)-cycloheptanon (**6**).

Zu einer Lösung von 11,0 g (0,1 Mol) Cycloheptanon (**5**) [6] in 250 ml Methylenchlorid wurden bei -78°C 19 g (0,1 Mol) Titan-tetrachlorid und dann 13,5 g (0,12 Mol) Allyltrimethylsilan, gelöst in 200 ml Methylenchlorid, innert 2 Std. zugepft. Nach 30 Min. wurden 125 ml Wasser zugepft, die organische Phase nach dem Aufwärmen abgetrennt, mit Wasser nachgewaschen,

über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Destillation im Wasserstrahlvakuum ergab bei $99-101^\circ$ 12,87 g (84,7% d. Th.) an **6**. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch (20% XF - 1150, 150°) nachgereinigt.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ Ber.: C 78,89; H 10,59; gef. C 78,70; H 10,55.

IR: 3010 m, 2980 m, 2935 s, 2860 m, 1695 s, 1640 m, 1445 m, 1350 m, 995 m, 920 s. ^1H -NMR: 5,45-6,05 (m, 1 H), 5,10 (s, b, 1 H), 4,95 (m, 1 H), 2,3-2,65 (m, 4 H), 1,0-2,2 (9 H).

^{13}C -NMR: 213,3 (s), 135,9 (d), 116,5 (t), 49,3 (t), 43,8 (t), 41,6 (t), 36,4 (t), 35,7 (d), 28,5 (t), 24,2 (t). - MS: 153 (5), 152 (52, M^+), 111 (49), 109 (20), 94 (83), 93 (26), 83 (58), 79 (47), 69 (23), 67 (77), 55 (100), 54 (33), 53 (30), 43 (33), 41 (89).

3-(3-Brompropyl)-cycloheptanon (**7**).

In 500 ml olefinfreiem Pentan wurden 5,0 g (32,8 mMol) Keton **6** mit einer 80 W Quecksilberhochdrucklampe durch einen Quarzmantel während 60 Min. bestrahlt; gleichzeitig wurde trockener Bromwasserstoff durch die Lösung geleitet. Die Reaktionslösung wurde mit Natriumbisulfit-Natriumcarbonat und Kochsalzlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Durch Kugelrohrdestillation (10^{-2} Torr, 130°) wurden 6,86 g (89%) gelb gefärbtes Bromketon **7** als Öl erhalten. Zur Analyse gelangte eine Probe, die an Kieselgel zuerst mit Äther-Methylenchlorid (1:10) und dann nochmals mit Pentan-Äther (1:2) chromatographiert worden war.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BrO}$ Ber.: C 51,52; H 7,35; Br 34,27; gef. C 51,43; H 7,22; Br 34,13. - IR: 3000 m, 2935 s, 2860 s, 1690 s, 1450 m, 1350 m, 1320 m, 1290 m. ^1H -NMR: 3,40 (t, 2 H), 2,3-2,6 (m, 4 H), 1,2-2,1 (11 H). - MS: 334 ($\text{M}^+ + 2$, 3), 332 (M^+ , 4), 177 (20), 175 (20), 153 (33), 111 (97), 109 (28), 98 (24), 95 (27), 71 (35), 69 (25), 67 (33), 55 (61), 41 (41), 32 (67), 28 (100). Rf (Äther-Hexan 1:1): 0,42.

3-(3-Oxocycloheptyl)-propyl-triphenylphosphonium-bromid (**8**). Eine Lösung von 1,75 g (6,67 mMol) Triphenylphosphin und 1,55 g (6,65 mMol) frisch chromatographiertes Bromketon **7** wurden in 6 ml Toluol bei 80° für 6 Std. gerührt. Der nach dem Entfernen des Toluols verbleibende, feste Rückstand wurde in Methylenchlorid heiss gelöst und durch Zugabe von Äther kristallisiert. Insgesamt wurden 2,42 g (73,5% d. Th.) weisse Kristalle vom Smp $200,5-201,5^\circ$ erhalten. Zur Analyse gelangten Kristalle, die aus einer für 48 Std. bei 60° in Benzol durchgeführten Reaktion stammten und einen Smp von 202° zeigten. $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{BrOP}$ Ber.: C 67,88; H 6,51; P 6,25; Br 16,14; gef. C 67,91; H 6,54; P 6,41; Br 15,94. - IR: 2940 s, 2865 m, 1690 s, 1440 s, 1115 s, 1000 m, 685 m, 660 m. ^1H -NMR: 7,6-8,1 (Signalhaufen, 15 H), 3,55-4,0 (2 H), 2,2-2,6 (4 H), 1,2-2,0 (11 H). - MS: 415 ($\text{M}^+ - 80$), 277 (24), 263 (20), 262 (94), 261 (20), 184 (26), 183 (100), 108 (68), 107 (25), 67 (21), 55 (32), 41 (27).

Bicyclo[4.3.1]dec-1(9)-en (**2**).

In einem 25 ml Zweihalskolben wurden unter Argon 1,05 g (2,18 mMol) Phosphoniumsalz **8** mit 0,4 ml 2-Methyl-2-butanol und 0,68 g Natriumhydrid-Dispersion in 8 ml Tetraäthylenglykoldimethyläther langsam auf 50° erwärmt. Durch eine Kühlfalle (-78°) wurde das Reaktionsgefäß auf 1 Torr evakuiert und die Temperatur während 4 Std. auf 115° erhöht und noch 3 Std. so belassen. Aus dem Destillat, das aus 64% Olefin **2** und 36% Benzol bestand, wurden gaschromatographisch (Carbowax 20 M, 140°) 159 mg (56% d. Th.) farbloses Öl **2** erhalten.

^{13}C -NMR: 140,9 (s), 125,4 (d), 39,4 (t), 34,3 (t), 31,5 (t), 29,7 (d), 29,2 (t), 26,6 (t), 23,5 (t), 21,8 (t). - MS: 137 ($\text{M}^+ + 1,4$), 136 (M^+ , 36), 121 (30), 107 (22), 95 (45), 94 (59), 93 (54), 91 (24), 81 (25), 80 (49), 79 (100), 77 (28), 68 (57), 67 (76), 53 (24), 41 (61).

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr.2.560-0.76 und 2.046-0.78) unterstützt.

Literaturverzeichnis

- 1 a) *E. Stamm, K. B. Becker, P. Engel, O. Ermer und R. Keese:* *Angew. Chem.* 91 (1979) 746; *Angew. Chem. Int. Ed.* 18 (1979) 685.
- b) *E. Stamm, K. B. Becker, P. Engel und R. Keese:* *Helv.* 62 (1979) 2181.
- 2 *M. v. Büren und H. J. Hansen:* *Helv.* 60 (1977) 2717.
- 3 *K. B. Becker:* *Helv.* 60 (1977) 81.
- 4 *P. G. Gassman, G. M. Lein und R. Yamaguchi:* *Tetrahedron Lett.* 1976, 3113.
- 5 *K. J. Shea und S. Wise:* *J. Amer. Chem. Soc.* 100 (1978) 6519.
- 6 *E. W. Garbisch:* *J. org. Chem.* 30 (1965) 2199.
- 7 *H. O. House, T. S. B. Sayer und C. Yan:* *J. org. Chem.* 43 (1978) 2153.
- 8 *P. E. Eaton, G. F. Cooper, R. C. Johnson und R. H. Mueller:* *J. org. Chem.* 37 (1972) 1947.
- 9 *W. F. Maier und P. v. R. Schleyer:* persönliche Mitteilung im Juli 1980.
- 10 *E. Stamm, H.-R. Leu und R. Keese:* *Helv.* 62 (1979) 2174.

Reactions of 3,7-Diethoxy-4H,8H-benzo[1,2-c:4,5-c']diisoxazole-4,8-dione *

By Richard Neidlein ** and Siegfried Throm

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg/Germany.

Abstract

Some carbon-nucleophiles like malodinitrile, cyanoacetophenone, cyano-acetic-ethylester and some nitrogen-nucleophiles like aromatic sulfonamides react in the presence of different bases with 3,7-Diethoxy-4H, 8H-benzo[1,2-c : 4,5-c']diisoxazole-4,8-dione (**1**) to the coloured salts (**2a-2h**).

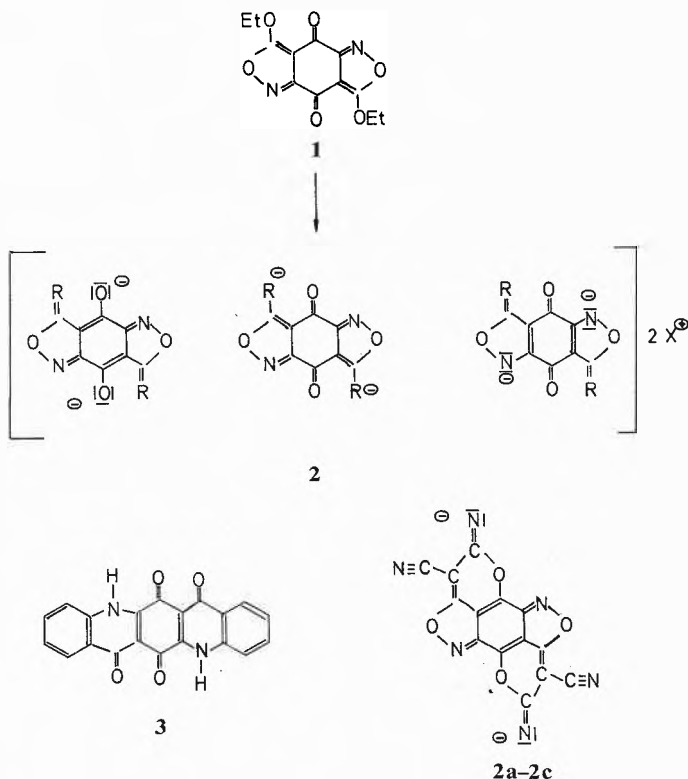
Our investigations of the reactions of **1** have shown [1, 2] that this chemically, physico-chemically and perhaps pharmacologically interesting molecule readily reacts with aliphatic amines by substitution of both ethoxy-groups [3, 4]. From this fact we wanted to react it with some C- and N-nucleophiles. From reagents like propane-dinitrile and ethyl-cyanoacetate we made a potassium- or an alkyl-ammonium-salt in situ, which attacked **1** at C-3 and C-7—position by substitution of the ethoxy-groups as we had expected. But the reaction did not stop at this stage: the added base abstracted the second acidic hydrogen atom thus forming the coloured salts **2**.

The same reaction occurred with sulfonamides as representatives for N-nucleophiles; here in one case, the definite sodium salt was used proving the formation of a salt in situ in all the other cases.

The structure of these dyes has some similarity to that of quino-(2.3-b)-acridone-quinone (**3**), from which a di-potassium-salt (yellow powder) has been described [3].

The low frequency of the nitrile-vibration in the i. r. spectra—below 2200 cm^{-1} —results from its intensive conjugation with the whole ring-system. The salts with

Scheme 1:



R = $\text{C}(\text{CN})_2$ —namely **2a-2c**—show two peaks for the nitrile group. We suppose that this is due to a further possible structure of the molecule in which the σ -bond-character of one of the nitrile-groups is weakened.

Experimental

M. p. s. were determined on a m. p.-microscope «Reichert» and are uncorrected. IR-spectra were recorded on a Perkin-Elmer 325 spectrophotometer, UV-data were received from a Carl-Zeiss-

* Dedicated to my dear friend *Hans Suschitzky*, Department of Chemistry and Applied Chemistry of the University of Salford/ Great Britain, on the occasion of his 65th birthday.

Manuscript received by the editor: October 27, 1980.

** Author to whom correspondence may be addressed.

Table 1: Analytical data of the dyes 2a–2h

Compound (M. W.)	Yield (%)	M. p. °C decomp.	Analysis Required				Found			
			C	H	N	S	C	H	N	S
2a (520.77)	88	233–236	60.0	6.2	21.4	59.40	6.1	21.3		
2b (464.47)	30	> 300	56.9	5.2	24.1	56.4	5.3	23.7		
2c (394.38)	71	> 300	42.6	0.0	21.3	42.55	0.0	21.2		
2d (678.76)	66	207–210	67.2	6.2	12.4	66.5	6.2	12.4		
2e (488.49)	78	> 300	44.25	2.1	11.5	44.0	2.3	10.85		
2f (576.63)	61	271–273	41.65	1.75	9.7	41.8	1.9	9.8	10.8	
2g (608.52)	58	270–271	43.40	3.00	9.2	43.6	3.00	9.2	10.5	
2h (645.55)	81	270–272	37.2	1.25	8.7	36.9	1.4	8.3	9.7	

spectrometer DMR 10. ¹H-NMR-spectra were received from a Bruker-HX-90-E-spectrometer at 90 MHz using (CD₃)₂SO-solutions with SiMe₄ as internal standard.

All new compounds gave satisfactory microanalyses and spectroscopic data consistent with the assigned structures.

General methods of preparation

a) Ammonium-salts

To 3,7-Diethoxy-4H, 8H-benzo[1,2c : 4,5c']diisoxazole-4,8-dione (**1**) (278 mg, 1 mmol) in 20 ml acetonitrile you drop 2.2 mmol of the correspondent carbon-nucleophilic compound together with 2.2 mmol of the amines in 20 ml acetonitrile.

b) Potassium-salts

To **1** (278 mg, 1 mmol) and 2.2 mmol of the reagent in 20 ml acetonitrile you drop 130 mg (2.2 mmol) potassium hydroxide dissolved in a mixture of 20 ml acetonitrile and 0.5 ml water.

c) Sodium-salts

1 (278 mg, 1 mmol) is stirred over night with 386 mg (2 mmol) 4-methylsulfonamide-Na[⊕] in 35 ml acetonitrile. Then you heat to reflux for 20 min.; sucking, boiling with 20 ml acetonitrile and crystallization of the residue from 30 ml water leaves crystals.

Bis-diisopropylammonium-3,7-bis-(2-propanedinitrile-2-ylidene)-(3H, 7H)benzo[1,2c : 4,5c']diisoxazole-1,5-diamide (**2a**): R = C(CN)₂; X[⊕] = H₂N[⊕][CH(CH₃)₂]₂: According method a; after 15 min. the solution was evaporated and the residue was purified by boiling 2 times with 1,2-dichloro-ethane, leaving yellow-orange crystals; ν_{max}(KBr) 2200, 2177, 1655 and 1500 cm⁻¹.

Bis-tert. butylammonium-3,7-bis-(2-propanedinitrile-2-ylidene)-(3H, 7H)benzo[1,2c : 4,5c']diisoxazole-1,5-diamide (**2b**): R = C(CN)₂; X[⊕] = H₃N[⊕]C(CH₃)₃: According method a; after 12 h the suspension was sucked and washed with acetonitrile; dark-yellow powder; ν_{max}(KBr) 2207, 2180, 1648, 1510 cm⁻¹. – Bis-potassium-3,7-bis-(2-propanedinitrile-2-ylidene)-(3H, 7H)benzo[1,2c : 4,5c']diisoxazole-1,5-diamide (**2c**): R = C(CN)₂; X[⊕] = K[⊕]: According method b; after 15 min the suspension was sucked, boiled with 20 ml acetonitrile 2 times: dark yellow powder: ν_{max}(KBr): 2210, 2185, 1652, 1518 cm⁻¹; UV(CH₃OH): λ_{max}(lg ε) = 206 (4.34), 246 (4.04), 375 (4.30), 422 nm (4.12).

Bis-diisopropylammonium-3,7-bis(3-oxo-3-phenylpropanenitrile-2-ylidene)(3H, 7H)benzo[1,2c : 4,5c']diisoxazole-1,5-diamide (**2d**): R = C(CN)COC₆H₅; X[⊕] = H₂N[⊕][CH(CH₃)₂]₂: According method a; stirring over night, sucking and washing with acetonitrile, left a yellow powder: λ_{max}(KBr): 2190, 1680 and 1475 cm⁻¹. UV(CH₃OH): λ_{max}(lg ε) = 204 (4.72), 235 (4.50), 300 (4.03), 421 nm (4.62). ¹H-NMR (60 MHz): δ = 1.18 (d, CH₃, 24 H), 3.33 (sept, 4H, C-H), 7.35–7.67 (m, 10H, Ar-H), 8.05 (s, 4H, H₂N-, broad). – Bis-potassium-3,7-bis-(ethyl-cyanoacetate-ylidene)(3H, 7H)ben-

zo-[1,2c : 4,5c']diisoxazole-1,5-diamide (**2e**): R = C(CN)CO₂C₂H₅; X[⊕] = K[⊕]: According method b; stirring for 2 h and sucking gave red plates. – IR(KBr): ν_{max} 2198, 1672, 1490 cm⁻¹. – UV(CH₃OH): λ_{max}(lg ε) = 204 (4.51), 226 (4.31), 252 (4.09), 3.87 (4.20) and 420 nm (4.09). –

Bis-potassium-3,7-bis-(phenyl-sulfonylimino)(3H, 7H)benzo-[1,2c : 4,5c']diisoxazole-1,5-diamide (**2f**): R = N-SO₂C₆H₅; X[⊕] = K[⊕]: According method b; stirring for 1 h, sucking and crystallization from water produced yellow crystals: ν_{max}(KBr): 1662 and 1530 cm⁻¹. UV(CH₃OH): λ_{max}(lg ε) = 205 (4.47), 218 (4.38), 322 (4.53), 359 nm (4.25). – ¹H-NMR (90 MHz): δ = 7.47–7.94 (m, Ar-H). –

Bis-sodium-3,7-bis(4-methylphenyl-sulfonylimino)(3H, 7H)benzo-[1,2c : 4,5c']diisoxazole-1,5-diamide (**2g**): R = NSO₂C₆H₄-(p)-CH₃; X[⊕] = Na[⊕]: According method c; crystallizes with 2 moles water in yellow needles. IR(KBr): ν_{max} 3580, 3470, 1665, 1526 and 1500 cm⁻¹. UV(CH₃OH): λ_{max}(lg ε) = 204 (4.50), 223 (4.44), 322 (4.56) and 359 nm (4.25). ¹H-NMR (90 MHz): δ = 2.35 (s, 6H, 2 × CH₃), 7.30 (AB-system, 4H, Ar-H), 7.77 (AB-system, 4H, Ar-H).

Bis-potassium-3,7-bis(4-chlorophenyl-sulfonylimino)(3H, 7H)benzo-[1,2c : 4,5c']diisoxazole-1,5-diamide (**2h**): R = NSO₂C₆H₄-(p)-Cl; X[⊕] = K[⊕]: According method b; stirring for 2 h, sucking and boiling with 15 ml water left a bright yellow powder. IR(KBr): ν_{max} 1665 and 1520 cm⁻¹.

Thank

We thank the *BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein*, the *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* and the *Deutsche Forschungsgemeinschaft* for support of our research work, Dipl.-Chem. *W. Kramer*, Dipl.-Chem. Dr. *G. Schäfer* and *G. Beutel* for ¹H-NMR-spectra, Mrs. *B. Weingärtner* and *D. Holzmann* for microanalyses, the *BAYER AG* and *HOECHST AG* for delivery of chemicals.

References:

1. *S. Throm*: forthcoming dissertation, University of Heidelberg, 1980.
2. *R. Neidlein, G. Humburg, A. Gieren* and *Ch. Hahn*: *Chem. Ber.* 111 (1978) 3346.
3. *R. Neidlein* and *S. Throm*: *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* 313 (1980) 572.
4. *R. Neidlein* and *S. Throm*: *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* 313 (1980) 650.

Vortragsreferate

Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

92. Jahresversammlung vom 12. und 13. September 1980
in Zürich: Autoreferate *

Hauptvortrag

Martin Schüpbach (Kantonschemiker, Kannenfeldstrasse 2, 4012 Basel)

Toxische Spurenstoffe in der Nahrung, Versuch einer Standortbestimmung

Die Dosis von toxischen Stoffen in der Nahrung wird vor allem durch überraschende Anreicherungsverfahren in der Biosphäre bestimmt. Dies wird an den Beispielen der chlorierten Kohlenwasserstoffe (DDT, HCB, PCB) und der toxischen Schwermetalle (Hg, Cd) gezeigt. Analytische Aspekte bei der Überwachung dieser Stoffe werden gestreift, ebenso die Anreicherung radioaktiver Nuklide.

Die Antwort des menschlichen Organismus auf solche Spurenstoffe kann von verschiedenen, unerwarteten Effekten bestimmt sein. Das Beispiel des 2,3,6,7-TCDD («Seveso-Dioxin») zeigt, dass innerhalb einer Stoffklasse bei einer einzelnen Substanz eine unerwartete extreme Toxizität auftreten kann, was eine ganze Kette von Folgeproblemen hervorruft. Auch bei Pilz-Stoffwechselprodukten kann die grosse Toxizität im Vordergrund stehen (Aflatoxine).

Ausserdem muss mit Reaktionen und Umwandlungen in der Biosphäre gerechnet werden, was am Beispiel der Nitrosaminproblematik dargelegt wird.

Schliesslich wird noch auf die vielfältigen Möglichkeiten von synergistischen Wirkungen verschiedener Stoffe hingewiesen.

Die Standortbestimmung zeigt, dass die Überblickbarkeit der Vorgänge in der Biosphäre (aus der alle Lebensmittel stammen) auch bei grösstem Forschungsaufwand beschränkt bleiben muss und schliesst mit der offenen Frage nach einem andersartigen, intuitiven Erfassen der Zusammenhänge von Natur und Mensch.

Kurzvorträge

W. Meier, Ch. Wäfler und V. Glatt (Kant. Laboratorium, Postfach, 8030 Zürich)

Rasche und einfache Bestimmung der wichtigsten Fungizide auf Salat

Im Salatanbau werden neben den Dithiocarbamaten vermehrt auch andere Fungizide wie Captafol, Dichlofluorid, Folpet, Glycophen, Quintozen und Vinclozolin eingesetzt. Für eine wirksame Marktkontrolle wird für diese Fungizide eine Analysenmethode benötigt, mit der diese rasch und sicher bestimmt werden können.

50 g Salat werden mit 100 ml Essigsäureäthylester extrahiert, die Essigesterphase wird mit Essigester 10 mal verdünnt und diese Lösung direkt gaschromatographiert (Perkin Elmer, Modell 3920 B; 3% OV 101 und 3% OV 210 bei 175 °C; ECD (⁶³Ni)

* Von drei Vorträgen sind keine Autoreferate eingegangen:

Duilio Arrigoni (ETH Zürich): Biogenetische Zusammenhänge im Zitronensäurecyclus (Hauptvortrag).

A. Hofstetter (Kant. Laboratorium Zürich): 75 Jahre Eidgenössische Lebensmittelgesetzgebung. Rückblick und Standortbestimmung (1905–1980).

D. Fröhlich (Kant. Laboratorium Zürich): Reversed Phase-HPLC-Bestimmung von Tyramin und Abkömmlingen in Getränken.

300 °C). Die Auswertung erfolgt mit dem Hewlett-Packard-System 3353 A, die Wiederfindungsraten betragen 75 bis 100 % und die Nachweisgrenzen 0.02 bis 0,1 ppm.

Die Rückstands-Resultate von 43 inländischen Salatproben und 88 importierten Salatproben werden tabellarisch dargestellt. Überschreitungen der zugelassenen Höchstkonzentration kamen bei Captafol, Vinclozolin, Folpet und Dichlofluorid vor.

Die beschriebene Methode lässt sich auch auf die Bestimmung von Rückständen schlecht wasserlöslicher Pestizide in Beeren, Tomaten, Kirschen, Obst und Trauben anwenden.

Eine Kontamination des gaschromatographischen Systems konnte auch nach mehr als 400 Analysen nicht beobachtet werden; es genügt ein gelegentliches Ausheizen der Trennsäulen auf 250 °C und ein Reinigen oder Auswechseln der Injektorrohre. Es wird noch kurz auf die Problematik bei der Reduktion der erhobenen Proben (pro Posten Salat à 1000 kg 5 Einzelproben) auf die Laborprobe hingewiesen; die Erfahrung zeigt, dass eine Probe mehrmals analysiert werden muss, da die Rückstände auf dem Salat sehr unregelmässig verteilt sind. Der Einsatz eines Einspritzautomaten ist deshalb vorgesehen.

M. Eichenberger, P. Ott, D. Leu, P. Schudel und H. Vogtmann (Forschungsinstitut für biologischen Landbau, Bernhardsberg, 4104 Oberwil/BL)

Über den Einfluss von Kompost- und NPK-Düngung auf Ertrag und Nitratgehalt von Spinat, Schnittmangold, Kopf- und Nüsslisalat

Die Relevanz des Nitratgehaltes von Gemüse wird anhand neuerer Untersuchungen über die Bildung von Nitrosaminen und deren Toxizität und einer Untersuchung über die Nitratbelastung der schweizerischen Bevölkerung dargelegt. In 7 Kleinparzellenversuchen wurde festgestellt, dass eine Düngung mit der langsam fließenden N-Quelle Kompost gegenüber einer N-äquivalenten NPK-Düngung einen Beitrag zur Senkung des Nitratgehaltes in Blattgemüse leisten kann. Bei übertrieben hohen Kompostgaben bleibt – zumindest für Freilandbedingungen – das Risiko für eine Nitratakkumulation gering. Die Ertragsbildung aufgrund langsam fließender Stickstoffquellen war bis jetzt nicht Gegenstand der Sortenzüchtung und -prüfung, und liegt bei neueren Sorten teilweise hinter dem Wünschbaren zurück. Am Beispiel von zwei Spinatsorten wird aber gezeigt, dass bei einer geeigneten Sortenwahl mit Kompost ein zur NPK-Düngung vergleichbarer Ertrag zu erzielen ist.

T. Stijve (Société d'Assistance technique pour Produits Nestlé SA, Case postale 88, 1814 La Tour-de-Peilz)

Dosage des Principes toxiques dans quelques champignons vénéneux par HPTLC

L'auteur propose une méthode sensible et rapide pour la détermination des principes toxiques contenus dans les champignons suivants :

Amanita phalloides et autres *Amanita mortelles*,

Amanita muscaria et *A. pantherina*,

Gyromitra esculenta, ainsi que dans quelques espèces appartenant aux genres *Inocybe* et *Clitocybe*.

Une partie aliquote d'un extrait brut du matériel à analyser est soumise à la chromatographie sur couche mince à haute performance.

Les composés recherchés sont détectés par des réactifs sélectifs. La limite de détection pour la plupart des toxines est d'environ 50 ng.

La méthode peut être utilisée à des fins diagnostiques lors des empoisonnements par des champignons.

On peut aussi l'employer pour contrôler les poudres des champignons comestibles achetées comme matières premières.

J. Lüthi, U. Zweifel und Ch. Schlatter (Institut für Toxikologie der ETHZ, Schorenstrasse 16, 8603 Schwerzenbach)

Hepatotoxische Pyrrolizidin-Alkaloide in *Senecio alpinus* und deren Nachweis in Futtermitteln

In zwei Rinderbeständen im schweizerischen Alpengebiet sind während der letzten Jahre gehäuft Fälle von Leberzirrhose als Abgangsursache festgestellt worden (Pohlenz et al., 1980). In den Wiesen und Weiden beider Betriebe wurde in grösseren Mengen *Senecio alpinus* (Alpenkreuzkraut) gefunden. Eine GC-MS-Analyse der basischen Fraktion (0,35% des Trockengewichtes) dieser Pflanze führte zum Nachweis von 9 verschiedenen Pyrrolizidin-Alkaloiden. Folgende Stoffe konnten durch Vergleich mit Referenzsubstanzen und aufgrund der Massenspektren identifiziert werden: Seneciphyllin, Jacozin, Senecionin, Integerrimin, Jaconin, Jacobin und drei nicht identifizierte verwandte Alkaloide mit den Molekulargewichten 337, 375 und 385. Dieselben Alkaloide waren auch in Heu und Silage des einen Betriebes in Mengen von etwa 15, bzw. 4 mg/kg nachweisbar. Diese Mengen an hepatotoxischen Pyrrolizidin-Alkaloiden im Futter sind ausreichend, um die bei Rindern aufgetretenen Intoxikationen zu erklären. In einigen Urinproben von Kühen aus einem der betroffenen Betriebe waren ausserdem Pyrrolizidin-Alkaloid-Metaboliten nachweisbar, deren Identifizierung derzeit bearbeitet wird.

T. Schroeder, J. Lüthi, P. Sagelsdorff und Ch. Schlatter (Institut für Toxikologie der ETHZ, Schorenstrasse 16, 8603 Schwerzenbach)

Biologische Aktivität der Detoxifizierungsprodukte von (¹⁴C)-Aflatoxin bei der Ammoniakbehandlung

Bei der Detoxifizierung von Aflatoxin B₁ mittels Ammoniak entsteht ein chemisch bisher nur unbefriedigend beschriebenes Produktgemisch. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass die akute Toxizität dieser Aflatoxin-Folgeprodukte gegenüber der Muttersubstanz bedeutend erniedrigt ist. Dagegen gibt es noch nicht genügend Daten zur Mutagenität und Karzinogenität dieser Stoffe.

In einem orientierten Experiment wurde Maisgriess mit 6,5 ppm (¹⁴C)-Aflatoxin B₁ und 2,1% NH₃ versetzt und bei 25°C und einem Wassergehalt von 18% während 14 Tagen in einem geschlossenen Gefäss aufbewahrt. Der dünnschichtchromatographisch von AFB₁ befreite Chloroformextrakt, der Wasserextrakt und der verbliebene Maisrückstand wurden im Hinblick auf eine Karzinogenitätsbeurteilung auf in vivo DNS-Bindung untersucht.

Die erhaltenen CBI-Werte (Covalent Binding Index) zeigen eine erhebliche Herabsetzung der DNS-Bindungsaktivität durch die Dekontamination, weisen aber auf das Vorhandensein von ebenfalls an DNS bindenden Zersetzungsprodukten im Wasserextrakt und auf dem verbliebenen Mais hin.

Die methylenchloridlöslichen Anteile der Zersetzungsprodukte von 3,7 Mikrogramm AFB₁ erwiesen sich nach dünnschichtchromatographischer Abtrennung der Ausgangssubstanz im Ames-Mutagenitätstest als nicht mutagen für die beiden Bakterienstämme *Salmonella typhimurium* TA 98 und TA 100.

A. Meier-Bratschi und Ch. Schlatter (Institut für Toxikologie der ETHZ, Schorenstrasse 16, 8603 Schwerzenbach)

Alkylierung von DNS durch in vivo gebildetes Dimethylnitrosamin

Nach oraler Gabe von (¹⁴C)Dimethylnitrosamin oder (¹⁴C)Dimethylamin (mit und ohne Nitrit) wird Radioaktivität einerseits biosynthetisch in DNS inkorporiert, andererseits werden die DNS Basen methyliert. Toxikologisch relevant ist lediglich die Methylierung. Deren Anteil an der Totalradioaktivität wurde durch chromatographische Trennung der Basen und ihrer Derivate auf Reverse Phase HPLC bestimmt.

J. Paul et R. Ch. Daniel (Station fédérale de recherches et chimie agricole et sur l'hygiène de l'environnement, Schwarzenburgstrasse 155, 3097 Liebefeld-Berne)

Contribution au dosage du sélénium dans les plantes

Lors du dosage du sélénium dans les plantes, la polarographie représente une alternative aux méthodes de chromatographie en phase gazeuse et d'absorption atomique. Pour les conditions expérimentales choisies, la sensibilité de la «cathodic stripping» en polarographie impulsionnelle différentielle est de 0,16 ppm de sélénium dans la matière végétale sèche. Cependant, elle peut être encore améliorée par modification des conditions instrumentales; elle n'est donc pas limitative. L'exactitude de la méthode a été vérifiée par l'analyse d'échantillons standards.

R. Knutti, H. Rothweiler und Ch. Schlatter (Institut für Toxikologie der ETHZ, Schorenstrasse 16, 8603 Schwerzenbach)

Individuelle Variation des Coffeinabbaus

Bei der Beurteilung der Toxizität einer Substanz spielt die individuelle Variation bezüglich Absorption, Verteilung, Metabolismus und Ausscheidung eine wichtige Rolle. Dies wurde am Beispiel des Abbaus von Coffein nach Einnahme coffeinhaltiger Getränke gezeigt. Die Abbaukinetik von Coffein wurde durch Bestimmungen in Speichelproben mittels HPLC untersucht.

Bei einer Gruppe von 20 Männern und nichtschwangeren Frauen lagen die Halbwertszeiten bei einem Mittelwert von 3,4 Stunden zwischen 2 und 5 Stunden. Die Variation konnte weder mit dem Alter oder Gewicht, noch mit dem Kaffeekonsum korreliert werden. Es zeigte sich im weiteren, dass bei schwangeren Frauen die Halbwertszeiten für den Abbau um ein Vielfaches erhöht sein können. Bei der untersuchten Gruppe von 36 schwangeren Frauen erstreckten sich die Werte bei einem Mittel von 8,6 Stunden von 4 bis 16 Stunden. Der verlangsamte Coffeinabbau führt dazu, dass bei unverändertem Kaffeekonsum höhere Coffeinkonzentrationen im Blut erreicht werden. Starke Kaffeetrinkerinnen sollten deshalb während der Schwangerschaft auf durch den Kaffeegenuss bedingte Unverträglichkeitszeichen, wie Nervosität oder Schlaflosigkeit achten, da der verlangsamte Coffeinabbau vor allem in der zweiten Schwangerschaftshälfte auftritt und offenbar nichts zu tun hat mit der während der ersten Schwangerschaftsmonate häufig verspürten Aversion gegen Kaffee. Nach der Geburt kehrten die Werte in den meisten untersuchten Fällen innerhalb eines Monats wieder in den Normalbereich zurück.

H. G. Maier, H. Nguyen-Thi und I. Abidin (Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina, Fasanenstrasse 3, D-3300 Braunschweig)

Ester aus Zuckern und Fruchtsäuren in Lebensmitteln

Ester aus Zuckern und Fruchtsäuren sind bis jetzt in gefriergetrockneten Aprikosen und in Hartkaramellen gefunden worden. Ihr Vorkommen in Wein und Fruchtsäften, speziell in Konzentraten, wurde vermutet. Der Nachweis und die Bestimmung von sauren Estern in zahlreichen Lebensmitteln erfolgt durch Ionenaustausch, gefolgt von Dünnschichtelektrophorese und Gaschromatographie oder Photometrie. Gehalte bis zu 3,3 g/kg in Korinthen wurden gefunden. In Apfelsäften sind die Ester aus den Zuckern und Säuren zusammengesetzt, die auch in der freien Form die Hauptbestandteile darstellen. Ihr Gehalt hängt vom Produkt aus den Gehalten an Zuckern und freien Säuren ab. Dies deutet auf das Vorliegen von Estergleichgewichten hin.

H. Mohler (Oskar-Biber-Strasse 10, 8057 Zürich)

Über essentielle Fettsäuren

Essentielle Fettsäuren, vor allem Linolsäure, senken zwar den Cholesterinspiegel. Linolsäure ist aber in grösseren Mengen nicht harmlos. Folgende möglichen Nebenerscheinungen werden genannt: Krebsbildung bei Versuchstieren, beschleunigtes Altern, Bildung von Gallensteinen und toxischen Substanzen (beim Erhitzen), erhöhter Vitamin E-Bedarf, Förderung einer therapieresistenten Anämie bei zu starker Senkung des Cholesterin-

spiegels, Förderung der Bildung von Thromboxan A₂, das die Blutgefäße verengt und das Aggregieren der Thrombozyten steigert. Deshalb wird empfohlen, die tägliche Zufuhr von Linolsäure vorerst auf 10 g zu beschränken. Diese Dosis liegt an der Grenze, bei der eine bakterio-statische Wirkung sichtbar zu werden beginnt, d. h. sie beginnt, sich auf die für die Verdauung unerlässliche coliforme Darmflora hemmend auszuwirken.

Der Klärung des Arterioskleroseproblems stehen wir aber nach wie vor fern. Um weiterzukommen, müssten wir allosterische Vorgänge in unserem Körper einbeziehen. Es wird eine von *B. Paletta*, Graz, entwickelte Apparatur beschrieben.

J. Lüthi, A. v. Däniken, U. Friederich, B. Munthey, U. Zweifel und *Ch. Schlatter* (Institut für Toxikologie der ETHZ, Schorenstrasse 16, 8603 Schwerzenbach) und *M. H. Benn* (Chemistry Department, The University of Calgary, Calgary, Alberta, Canada)

Synthese und Toxikologie von drei natürlich vorkommenden Cyano-epithioalkanen

(±)-1-Cyano-2,3-epithiopropan (1), (±)-1-Cyano-3,4-epithiobutan (2) und (±)-1-Cyano-4,5-epithiopentan, drei in verschiedenen Gemüsen natürlich vorkommende Verbindungen, wurden synthetisiert und vollständig charakterisiert durch Elementaranalyse, IR, MS, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie. Die LD₅₀ dieser drei Verbindungen, an Mäusen bestimmt, war in der Grössenordnung von 100–500 mg/kg Körpergewicht. (1) wurde auf Mutagenität im Ames-Test geprüft und gab positive Resultate in den Salmonellen-Stämmen TA-100 und TA-1535 bei einer Dosis von > 1 mg/Platte. Das chemisch verwandte, schwache Karzinogen Äthylensulfid zeigte ebenfalls Mutagenität in TA-1535 und erwies sich als toxisch im empfindlichen Stamm TA-100. (³⁵S) markiertes (1) zeigte schwach positive Resultate im «in vivo DNA binding assay» mit messbarer kovalenter Bindung an die DNS von Ratten-Leber, -Darm und -Magen. Im in vitro-Alkylierungstest mit 4-(p-Nitrobenzyl-)pyridin konnte nachgewiesen werden, dass (1), (2) und (3), sowie Äthylensulfid, alkylierende Eigenschaften haben. Alle diese Resultate weisen darauf hin, dass es sich bei den Cyanoepithioalkanen um schwach mutagene und deshalb um potentiell karzinogene Verbindungen handelt.

J. O. Bosset, P. Knecht et Ingrid Knecht (Station fédérale de recherches laitières, 3097 Liebefeld-Berne)

Nouveau barboteur analytique destiné à la concentration et à l'extraction quantitative de constituants volatils ou gazeux en vue de leur dosage

Le nouveau barboteur proposé permet d'extraire et de concentrer en milieu liquide de nombreux constituants volatils ou gazeux, présents même en traces. Ne nécessitant aucun démontage lors de son remplissage, de sa vidange et de son rinçage, un tel barboteur est d'un emploi suffisamment aisé, rapide, fiable et sans danger pour des analyses quantitatives de routine. Il offre de nombreuses possibilités d'emploi, tant en analytique alimentaire que pour le contrôle des polluants atmosphériques.

Chemische Gesellschaft Fribourg

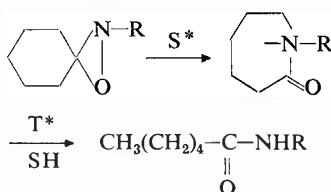
25. November 1980

Prof. Dr. *A. Lattes*, Université Paul Sabatier, Toulouse

Réarrangement photochimique des oxaziridines: Photo Beckmann et contrôle stéréoelectronique

Une étude systématique de la photochimie des oxaziridines a été entreprise. Après avoir complété quelques points en série juxtacyclique, les oxaziridines à jonction spirannique ont été étudiées. Nous avons pu montrer que ces derniers composés conduisent à deux réactions principales:

- réarrangement en lactames à partir de l'état singulet;
- formation d'amides linéaires à partir de l'état triplet. Cette dernière réaction concurrence la première uniquement dans les solvants photoréducteurs et s'interprète bien à partir d'un mécanisme radicalaire.



Le problème est plus complexe en ce qui concerne la formation des lactames et nous avons pu établir les faits expérimentaux suivants:

- la réaction est peu sensible à la polarité des solvants;
- elle est hautement régiosélective et conduit dans le cas d'oxaziridines dérivées de cyclanones dissymétriquement substituées en α, à des lactames provenant essentiellement de la rupture du cyclane du côté du carbone le moins substitué.

Ces faits se différencient de ce que l'on constate lors du photo Beckmann où on obtient un mélange équimoléculaire des deux lactames susceptibles de se former.

Une approche du mécanisme du réarrangement en lactames a alors été réalisée, à la fois expérimentalement et par calcul théorique. Il a été ainsi montré que la réaction s'effectue sous contrôle stéréoelectronique dominant. Après rupture de la liaison N-O, la liaison qui se rompt le plus facilement est celle qui se trouve en position antipériplanaire par rapport au doublet de l'azote et à l'un des doublets de l'oxygène.

Une telle hypothèse permet de plus de placer le photo Beckmann dans le cadre général du réarrangement des oxaziridines. Indépendamment de cet aspect purement mécanistique, l'intérêt synthétique de la réaction peut être attesté par de nombreuses synthèses régio et stéréosélectives parmi lesquelles nous pouvons citer celle de l'homoaza-4 adamantane et de ses dérivés N-substitués.

Bibliographie

E. Oliveros, M. Rivière et A. Lattes: Nouveau Journal de Chimie, 13 [1979] 739. Autoréfé

Angewandte Chemie / Ingenieurwesen

Siedegleichgewicht chemisch reagierender Mehrstoffsysteme unter hohem Druck und bei hoher Temperatur *



W. Durisch **

Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH Zürich

Abstract

A new thermodynamically consistent method is described for the calculation of vapour/liquid equilibrium data of chemically reactive multiconstituent systems under high pressure and at high temperature. Calculations were performed in order to construct a spatial phase diagram of the ternary system carbon dioxide/ammonia/water under urea synthesis conditions. It is shown that this system exhibits azeotropism of the seldomly encountered saddle type.

Einleitung

Kenntnisse des Siedegleichgewichts chemisch reagierender Mehrstoffsysteme unter hohem Druck und bei hoher Temperatur sind unentbehrlich beim Entwerfen zahlreicher Apparate der chemischen Industrie. Als Beispiele seien erwähnt: chemische Reaktoren, Absorptions- und Desorptions-Kolonnen, Stripper, Zersetzer usw. Derartige Apparate dienen beispielsweise zur industriellen Synthese des Ammoniaks, Harnstoffs, Methanols, von Polymerisaten usw. Das Schrifttum über Berechnungsmöglichkeiten von Siedegleichgewichten chemisch *nicht reagierender* Mehrstoffsysteme ist äusserst umfangreich. Methoden zur Berechnung von Siedegleichgewichten chemisch *reagierender* Mehrstoffsysteme finden sich in der einschlägigen Literatur verhältnismässig wenige. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, eine neue vergleichsweise einfache Methode zur Berechnung chemisch reagierender Mehrstoffsysteme vorzustellen. Bei dieser Methode wurde streng

geachtet auf thermodynamische Konsistenz, d.h. auf Erfüllung der ordnenden Forderungen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.

Problemstellung

In ein evakuiertes Hochdruckgefäss werden die Ausgangsstoffe (Edukte) in aufeinander folgenden Versuchen in untereinander wechselnden Mengen eingefüllt. Beim Erhitzen auf eine zum vornherein festgelegte Temperatur beginnen sich die Edukte zum Teil umzuwandeln, wobei sich die gebildeten Produkte und die nicht umgesetzten Edukte in eine flüssige und eine gasförmige Phase aufteilen. Nach genügend langer Zeit ist die Temperatur im Hochdruckgefäss ausgeglichen und der anfänglich wachsende Druck ist konstant; das System ist im thermodynamischen Gleichgewicht. Es stellen sich nun die Fragen: Lässt sich die Zusammensetzung der beiden Phasen berechnen, wenn der Druck und die Temperatur des Zweiphasensystems gegeben sind? Welche Grössen müssen *zusätzlich* vorgegeben werden zur Berechnung der Zusammensetzung der beiden Phasen?

Grundlagen und Zielsetzung

Über den nullten Hauptsatz der Thermodynamik und über die Minimierung der Helmholtzschen freien Energie des Zweiphasensystems unter Berücksichtigung des Massenerhaltungssatzes und der Volumenkonstanz als Nebenbedingungen findet man:

$$p' = p'' = p \quad \text{mechanisches Gleichgewicht (1)}$$

$$T' = T'' = T \quad \text{thermisches Gleichgewicht (2)}$$

$$\mu'_i = \mu''_i \quad i = 1, \dots, k \quad \text{stoffliches Gleichgewicht (3)}$$

$$\sum_{i=1}^k \nu_{ri} \mu'_i = 0 \quad r = 1, \dots, l \quad \text{chemisches Gleichgewicht in der flüssigen Phase (4)}$$

$$\sum_{i=1}^k \nu_{ri} \mu''_i = 0 \quad r = 1, \dots, l \quad \text{chemisches Gleichgewicht in der gasförmigen Phase (5)}$$

In den Gleichungen (1) bis (5) ist p , T bzw. μ der Druck, die Temperatur bzw. das chemische Potential. Die Grössen der flüssigen Phase sind mit einem, die der gasförmigen Phase mit zwei hochgestellten Strichen gekennzeichnet. Das kleine i ist der Stoffindex und ν_{ri} der stöchiometrische Koeffizient des Stoffes i in der r -ten chemischen Reaktion $\sum \nu_{ri} A_i = 0$, wobei A_i die

* Kurzfassung des theoretischen Teils der Diss. ETH Nr. 6238 [1]; Referent: Prof. A. Buck, Korreferent: Prof. Dr. Dr. E. h. P. Grassmann.

** Gegenwärtige Anschrift: Dr. W. Durisch, Eidg. Institut für Reaktorforschung, CH-5303 Würenlingen.

Abkürzung für die chemische Formel des Stoffes i ist. Die Bedingungsgleichungen (3) bis (5) für das physikalisch-chemische Gleichgewicht im betrachteten Zweiphasensystem lassen sich – nach Einführen der Gleichgewichtskonstanten q_i bzw. K_r' und K_r'' für die stofflichen bzw. chemischen Gleichgewichte – in folgender für die Praxis zweckmässigen Weise formulieren:

$$y_i/x_i = q_i(p, T, x, y) \quad i = 1, \dots, k \quad (6)$$

$$\prod_i x_i^{r_i} = K_r'(p, T, x) \quad r = 1, \dots, l \quad (7)$$

$$\prod_i y_i^{r_i} = K_r''(p, T, y) \quad r = 1, \dots, l \quad (8)$$

Dazu kommen die Bedingungsgleichungen in den Molenbrüchen:

$$\sum_{i=1}^k x_i = 1 \quad (9)$$

$$\sum_{i=1}^k y_i = 1 \quad (10)$$

In den Gleichungen (6) bis (8) steht x bzw. y abkürzend für x_1, \dots, x_k bzw. für y_1, \dots, y_k . Die Gleichungen (6) bis (10) stellen ein in den x_i und y_i nichtlineares Gleichungssystem dar. Im Falle der Synthese des Harnstoffs aus Kohlendioxid und Ammoniak in einem zweiphasig arbeitenden Reaktor, in dem das thermodynamische Gleichgewicht vollständig erreicht wird, sind es zehn voneinander unabhängige Gleichungen in dreizehn Unbekannten. Das Zweiphasensystem weist dann in Übereinstimmung mit dem Gibbsschen Phasengesetz drei Freiheitsgrade auf. Für einen gegebenen Druck p und eine gegebene Temperatur T und bei zusätzlicher Vorgabe eines Molanteils x_i oder y_i eines einzigen Stoffes in der flüssigen oder in der koexistierenden gasförmigen Mischphase kann das Gleichungssystem nach allen übrigen Molanteilen aufgelöst werden. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, Näherungsgleichungen für die Gleichgewichtskonstanten q_i , K_r' und K_r'' zu entwickeln, die zu einer für die Praxis brauchbaren quantitativen Lösung des gestellten Problems führen.

Ansätze für die Gleichgewichtskonstanten

Zur Lösung des gestellten Gleichgewichtsproblems ist es sinnvoll, die beiden folgenden vereinfachenden Annahmen zu treffen:

- Die Konzentrationen der einzelnen Stoffe im betrachteten Zweiphasensystem variieren ausschliesslich innerhalb eingeschränkter Bereiche, die dem System entsprechend passend zu wählen oder von praktischem Interesse sind.
- Innerhalb der oben spezifizierten Bereiche seien sämtliche Gleichgewichtskonstanten q_i , K_r' und K_r'' vom Druck p und von der Temperatur T allein abhängig.

Mit diesen vereinfachenden Annahmen findet man über allgemeingültige thermodynamische Untersuchungen die folgenden fundamentalen Differentialgleichungen für die Gleichgewichtskonstanten q_i , K_r' und K_r'' :

$$d \ln q_i = \frac{\Delta h_i}{RT^2} dT - \frac{\Delta v_i}{RT} dp \quad i = 1, \dots, k \quad (11)$$

$$d \ln K_r^{(\alpha)} = \frac{\Delta h_r^{(\alpha)}}{RT^2} dT - \frac{\Delta v_r^{(\alpha)}}{RT} dp \quad r = 1, \dots, l \quad (12)$$

In den Gleichungen (11) und (12) bezeichnet Δh_i bzw. $\Delta h_r^{(\alpha)}$ die partielle molare Verdampfungsenthalpie des Stoffes i bzw. die partielle molare Reaktionsenthalpie der Reaktion r in der Phase α . Δv_i bzw. $\Delta v_r^{(\alpha)}$ ist das partielle molare Verdampfungsvolumen bzw. das partielle molare Reaktionsvolumen. R ist die universelle Gaskonstante. Die Gleichung (11) liefert für die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten q_i die beiden folgenden Beziehungen:

$$\left(\frac{\partial \ln q_i}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta h_i}{RT^2} \quad i = 1, \dots, k \quad (13)$$

$$\left(\frac{\partial \ln q_i}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta v_i}{RT} \quad i = 1, \dots, k \quad (14)$$

Formal entsprechen diese beiden Beziehungen völlig der *van't Hoff'schen* bzw. der *Planck-van Laarschen* Gleichung für chemische Reaktionen. An Stelle der Reaktionsenthalpie und des Reaktionsvolumens stehen nun aber in (13) und (14) die Differenzen

$$\Delta h_i = h_i'' - h_i' \quad i = 1, \dots, k \quad (15)$$

$$\Delta v_i = v_i'' - v_i' \quad i = 1, \dots, k \quad (16)$$

der partiellen molaren Enthalpie h_i bzw. des partiellen molaren Volumens v_i des Stoffes i in den beiden Phasen. Δh_i ist die Wärmemenge, die dem materiell geschlossenen Zweiphasensystem reversibel zugeführt werden muss, um ein mol des Stoffes A_i – bei währenddem stofflichen Gleichgewicht für A_i und gehemmtten übrigen stofflichen Gleichgewichten – aus der flüssigen Mischphase isotherm–isobar überzuführen in die mit ihr koexistierende gasförmige Mischphase. Δv_i ist die bei diesem Phasenwechsel eintretende Volumenzunahme des Zweiphasensystems. Um die Differentialgleichungen (11) und (12) integrieren zu können, müssen die Δh_i , $\Delta h_r^{(\alpha)}$, Δv_i und $\Delta v_r^{(\alpha)}$ in Abhängigkeit der Temperatur T und des Drucks p bekannt sein. Ferner muss bei der Integration von (11) und (12) der Integrabilitätsbedingung, die durch den ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik gefordert wird, Rechnung getragen werden. Im folgenden soll nun auf die Integration der Differentialgleichung (11) näher eingegangen werden. Nimmt man an, die gasförmige

Phase gehorche der verkürzten thermischen Zustandsgleichung von *Van der Waals*

$$v = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT} \quad (17)$$

mit linearen Kombinationsregeln für die Gemischparameter b und a :

$$b = \sum_{i=1}^k b_i y_i \quad (18)$$

$$a = c_0 + \sum_{i=1}^k c_{i0} y_i, \quad (19)$$

so gilt für das partielle molare Volumen v_i :

$$v_i = \frac{RT}{p} + b_i - \frac{a_i}{RT} \quad i = 1, \dots, k \quad (20)$$

wobei a_i abkürzend für $c_0 + c_{i0}$ steht. Die Gleichung (20) gilt auch im gesättigten gasförmigen Zustand, woraus unmittelbar folgt:

$$v_i'' = \frac{RT}{p} + b_i - \frac{a_i}{RT} \quad i = 1, \dots, k \quad (21)$$

Die Parameter b_i berücksichtigen das Eigenvolumen der Moleküle der reinen Stoffe. Der Wechselwirkungsparameter a , für den allgemein gilt $a = \sum \sum a_{ij} y_i y_j$, wurde linearisiert (Taylorentwicklung), was zum einfacheren Ausdruck links der Gleichung (19) führte. Die Parameter a_{ij} , die nach der Linearisierung in den Parametern c_0 und c_{i0} enthalten sind, berücksichtigen die Wechselwirkungskräfte zwischen Molekülpaaaren gleicher und ungleicher Moleküle. Die Parameter b_i und a_{ij} der reinen Stoffe lassen sich aus den kritischen Daten der reinen Stoffe berechnen. Sie sind für zahlreiche Stoffe in [2] tabelliert. Zur Berechnung der a_{ij} , $j \neq i$ wurde in der vorliegenden Arbeit das geometrische Mittel $a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}}$ gewählt. Bei festgelegtem Entwicklungspunkt (y_{10}, \dots, y_{k0}) lassen sich nun aus den b_i , a_{ii} und den a_{ij} die Parameter c_0 und c_{i0} berechnen und daraus die Parameter $a_i = c_0 + c_{i0}$. Stehen im interessierenden p, T, y -Gebiet gemessene p, v, T, y -Daten zur Verfügung, ist es jedoch sinnvoller, c_0 und falls ausreichend p, v, T, y -Daten verfügbar sind auch die c_{i0} via Ausgleichsrechnung aus diesen Daten zu ermitteln. Nimmt man, neben der verkürzten Van der Waals-Gleichung für die gasförmige Phase, ferner an, dass die partiellen molaren Volumina v_i' der Stoffe in der flüssigen Phase konstante Werte v_{i0}' haben, die gleich sind den Werten von v_i' im passend gewählten Zustandspunkt $(p_0, T_0, x_{10}, \dots, x_{k0})$, so gilt für das partielle molare Verdampfungsvolumen Δv_i :

$$\Delta v_i = \frac{RT}{p} + b_i - \frac{a_i}{RT} - v_{i0}' \quad i = 1, \dots, k \quad (22)$$

Die Gleichung (22) stellt bei bekannten b_i , a_i und v_{i0}' die gesuchten Funktionen $\Delta v_i(p, T)$ dar. Zur Integration der Differentialgleichung (11) müssen noch die partiellen molaren Verdampfungsenthalpien Δh_i in Abhängigkeit vom Druck p und von der Temperatur T gefunden werden. Sie ergeben sich über die beiden folgenden allgemeingültigen thermodynamischen Beziehungen

$$h_i = h_i^{\circ \text{id}}(T_0) + \int_{T_0}^T c_{pi}^{\circ \text{id}}(T) dT + \int_0^p \left[v_i - T \left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_{p, y_i} \right] dp \quad (23)$$

und

$$c_{pi} = \left(\frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_{p, x} \quad i = 1, \dots, k \quad (24)$$

mit der zusätzlichen Annahme, dass die partiellen Molwärmern c_{pi}' der Stoffe in der flüssigen Phase konstante Werte c_{pio}' haben, die gleich sind den Werten von c_{pi}' im Zustandspunkt $(p_0, T_0, x_{10}, \dots, x_{k0})$. Zur Auswertung des p -Integrals in Gleichung (23) ist für v_i die rechte Seite von Gleichung (20) einzusetzen. Für die Molwärme $c_{pi}^{\circ \text{id}}$ (bei konstantem Druck) der einzelnen reinen Stoffe im idealen Gaszustand eignet sich in einem nicht allzugrossen Temperaturbereich der folgende lineare Ansatz:

$$c_{pi}^{\circ \text{id}}(T) = d_i + m_i T \quad i = 1, \dots, k \quad (25)$$

Die Parameter d_i und m_i sind tabellierten $T, c_{pi}^{\circ \text{id}}$ -Wertepaaren anzupassen. Über die Gleichungen (23) bis (25) und über die zusätzliche Annahme betreffend die c_{pi}' sowie bei Berücksichtigung, dass die Gleichungen (23) und (24) auch im gesättigten Zustand gelten, ergeben sich für die gesuchten Funktionen $\Delta h_i(p, T)$ folgende Druck- und Temperaturabhängigkeit:

$$\Delta h_i = d_i T + \frac{m_i}{2} T^2 + \left(b_i - \frac{2a_i}{RT} \right) p - c_{pio}' T - f_i(p) + c_i'' \quad (26)$$

In obiger Beziehung sind die druckabhängigen Funktionen $f_i(p)$ noch unbekannt und die c_i'' stellen zusammengefasste konstante Terme dar. Setzt man die Gleichungen (22) und (26) in die Integrabilitätsbedingung

$$\left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\Delta h_i}{RT^2} \right) \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(- \frac{\Delta v_i}{RT} \right) \right]_p \quad (27)$$

der Differentialgleichung (11) ein, so ergeben sich die unbekannt Funktionen $f_i(p)$, womit nun die partiellen molaren Verdampfungsenthalpien Δh_i bis auf eine Konstante Grösse wie folgt gefunden wurden:

$$\Delta h_i = (d_i - c_{pio}') T + \frac{m_i}{2} T^2 + (b_i - v_{i0}') p - \frac{2a_i p}{RT} + C_i \quad (28)$$

Beachte, die Integrabilitätsbedingung (27) stellt nichts anderes dar als eine Forderung des ersten und zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Die Gleichungen (22) und (28) erlauben nun, die exakte Differentialgleichung (11) zu integrieren. Ihr Integral lautet:

$$q_i = q_{i0} \frac{p_0}{p} \exp \left[-\frac{C_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{m_i}{2R} (T - T_0) \right] + \frac{d_i - c'_{pio}}{R} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \frac{b_i - v'_{io}}{R} \left(\frac{p}{T} - \frac{p_0}{T_0} \right) + \frac{a_i}{R^2} \left(\frac{p}{T^2} - \frac{p_0}{T_0^2} \right) \quad i = 1, \dots, k \quad (29)$$

In Gleichung (29) sind die Grössen q_{i0} und C_i Integrationskonstanten, die durch Anpassen an Messdaten mittels nichtlinearer Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme zu bestimmen sind. Den Bezugsdruck p_0 bzw. die Bezugstemperatur T_0 wählt man zweckmässigerweise innerhalb des interessierenden Druck- bzw. Temperaturbereichs. Die übrigen Grössen ausser dem Druck p und der Temperatur T in Gleichung (29) sind – wie oben dargelegt – bekannt und damit die gesuchte Näherungsgleichung für die Gleichgewichtskonstante q_i gefunden. Auf die Integration der Differentialgleichung (12) für die Gleichgewichtskonstanten K'_r und K''_r der chemischen Gleichgewichte in der flüssigen und gasförmigen Phase soll hier nicht eingegangen werden, da sie völlig analog verläuft wie die Integration der Differentialgleichung (11) für die Gleichgewichtskonstanten q_i der stofflichen Gleichgewichte zwischen den koexistierenden Phasen. Über die bisher getroffenen Annahmen findet man für die Gleichgewichtskonstanten K'_r und K''_r die folgenden Näherungsgleichungen:

$$K'_r = K'_{r0} \exp \left[-\frac{C'_r}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{\sum \nu_{ri} c'_{pio}}{R} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \frac{\sum \nu_{ri} v'_{io}}{R} \left(\frac{p}{T} - \frac{p_0}{T_0} \right) \right] \quad r = 1, \dots, l \quad (30)$$

$$K''_r = K''_{r0} \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\sum \nu_{ri}} \exp \left[-\frac{C''_r}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{\sum \nu_{ri} d_i}{R} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{\sum \nu_{ri} m_i}{2R} (T - T_0) - \frac{\sum \nu_{ri} b_i}{R} \left(\frac{p}{T} - \frac{p_0}{T_0} \right) + \frac{\sum \nu_{ri} a_i}{R^2} \left(\frac{p}{T^2} - \frac{p_0}{T_0^2} \right) \right] \quad r = 1, \dots, l \quad (31)$$

In den beiden obigen Gleichungen steht das Summenzeichen Σ abkürzend für 'Summe $i = 1$ bis k ', wobei k die Anzahl Stoffe im betrachteten Zweiphasensystem ist. Die in Gleichung (30) enthaltenen Integrationskonstanten K'_{r0} und C'_r sind wie die Integrationskonstanten q_{i0} und C_i durch Anpassen an gemessene Daten zu ermitteln. Auf diese Weise lassen sich auch die Integrationskonstanten K''_{r0} und C''_r in Gleichung (31)

ermitteln. Es ist jedoch auch möglich, K''_{r0} und C''_r gemäss den in [3] mitgeteilten Beziehungen zu berechnen, falls die thermochemischen Daten der reinen Stoffe verfügbar sind.

Anwendung

Die in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagene Berechnungsmethode wurde am chemisch reaktionsfähigen ternären System Kohlendioxid/Ammoniak/Wasser getestet. In diesem System treten im Temperaturbereich von 140 bis 200 °C und im Druckbereich von 65 bis 200 bar die Reaktionsprodukte Harnstoff (NH_2CONH_2), Ammoniumcarbaminat ($\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$), Biuret ($\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$) und Isocyanäure (HNCO) auf. Die Berechnungen zeigen, dass dieses System Sattelaazeotropie aufweist, d. h. die Siede- und Taupflache, die beide sattelförmig ausgebildet sind, berühren sich in ihren Sattelpunkten, wie es in Abb. 1 ersichtlich ist. In Abb. 1 bezeichnet L das homogene Flüssigkeitsgebiet und G das homogene Gasgebiet. Auf das eigenartige Phasenverhalten des Systems $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$

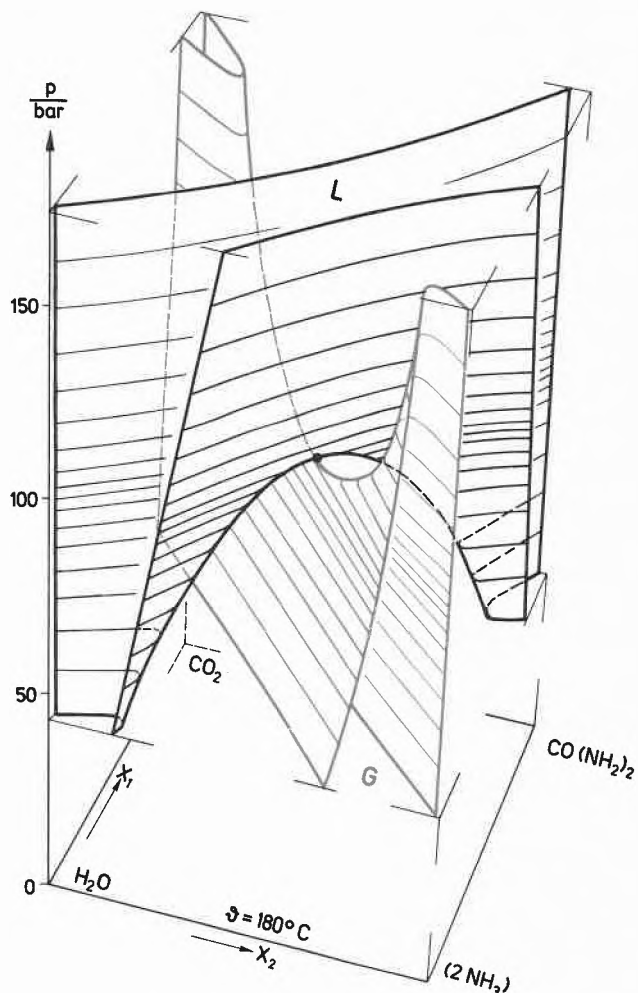


Abb. 1: Räumliche Darstellung des Phasendiagramms des Systems $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ bei 180 °C.

insbesondere auf die Sattelazeptropie hat erstmals *Lemkowitz et al.* [4] auf Grund experimentellen Materials hingewiesen. Die Abb. 2, 3 und 4 stellen Schnitte des räumlichen Phasendiagramms (Abb.1) bei konstantem Druck und konstanter Temperatur dar. Zwischen dem homogenen Gasgebiet G und den homogenen Flüssigkeitsgebieten L (Abb. 2) befinden sich die

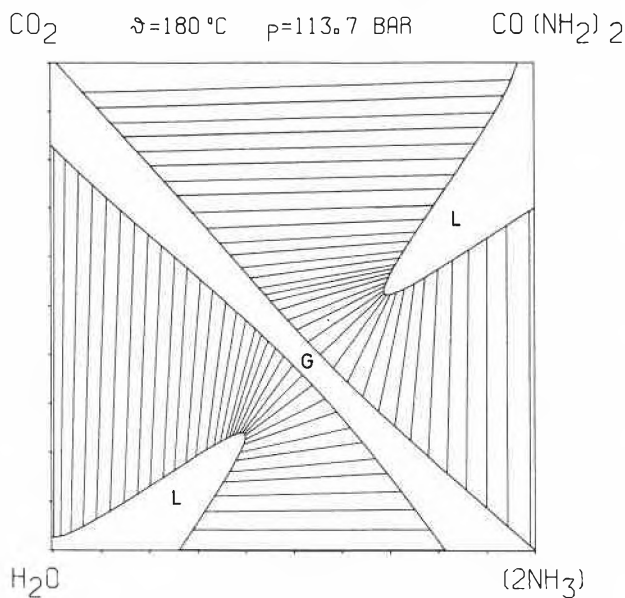


Abb. 2: Phasendiagramm des Systems CO₂/NH₃/H₂O bei 180°C und $p < p_{\text{azeotrop}}$.

Zweiphasengebiete. Sie enthalten Scharen von Gleichgewichtsgeraden (Konoden), die an den Phasengrenzlinien enden. Die ausgezogenen Konoden und die Phasengrenzlinien wurden nach der in der vorliegen-

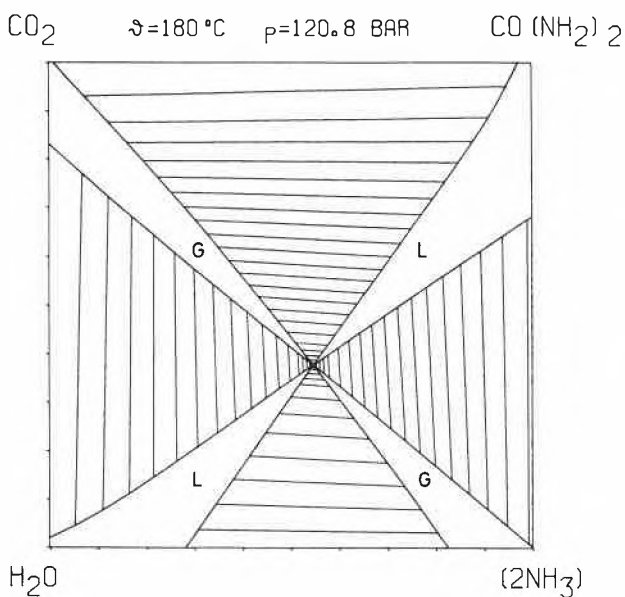


Abb. 3: Phasendiagramm des Systems CO₂/NH₃/H₂O bei 180°C und $p = p_{\text{azeotrop}}$.

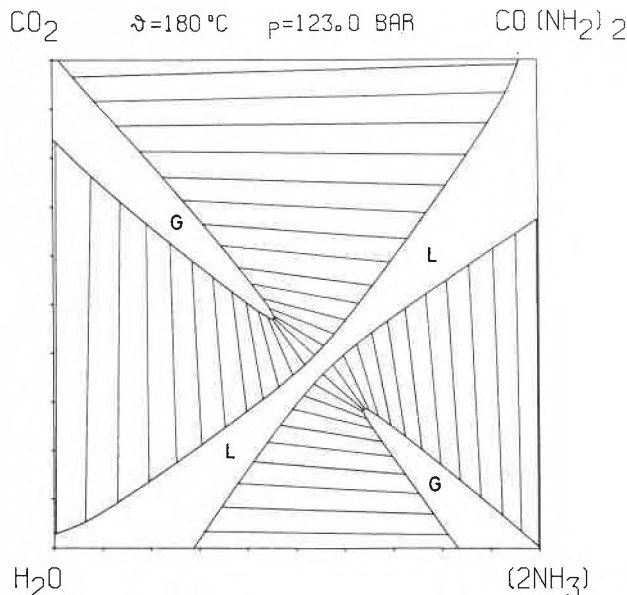


Abb. 4: Phasendiagramm des Systems CO₂/NH₃/H₂O bei 180°C und $p > p_{\text{azeotrop}}$.

den Arbeit beschriebenen Methode berechnet. Die Abb. 3 stellt einen p, T -konstant-Schnitt bei 180°C und dem dieser Temperatur entsprechenden azeotropen Druck dar. Abb. 4 zeigt einen p, T -konstant-Schnitt bei einem Druck, der grösser ist als der azeotrope Druck von 120.8 bar bei 180°C.

Zusammenfassung

Es wird eine neue thermodynamisch konsistente Methode beschrieben zur Berechnung von Siedegleichgewichten chemisch reagierender Mehrstoffsysteme unter hohem Druck und bei hoher Temperatur. Die Methode wurde angewendet zur Berechnung zwei- und dreidimensionaler Phasendiagramme des chemisch reagierenden Systems Kohlendioxid/Ammoniak/Wasser unter Harnstoffsynthese-Bedingungen. Es zeigt sich, dass dieses System die selten anzutreffende Azeptropie vom Satteltyp aufweist.

Den Emser Werken AG, Domat/Ems und dem Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH Zürich sei für die grosszügige Unterstützung der vorliegenden Arbeit herzlich gedankt. Herrn Professor *A. Buck* sei herzlich gedankt für alle wertvollen Ratschläge und Hinweise sowie für die Freigabe dieser Arbeit zur Veröffentlichung; ebenso Herrn Professor Dr. Dr. E. h. *P. Grassmann* für anregende Diskussionen.

Literaturverzeichnis

- 1 *W. Durisch*: Experimentelle und thermodynamische Untersuchung des Siedegleichgewichts des Systems CO₂/NH₃/H₂O unter Harnstoffsynthese-Bedingungen. Diss. ETH Nr. 6238, 1978, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich.
- 2 *R. C. Weast*: Handbook of Chemistry and Physics. Fifty-second Edition, The Chemical Rubber Co., 1971-1972.
- 3 *W. Durisch, A. Buck, S. M. Lemkowitz und P. J. van den Berg*: Vapour/Liquid Equilibria under High Pressure with Chemical Reactions. Delft Progr. Rep. 4 (1979) 159-169.
- 4 *S. M. Lemkowitz, M. G. R. T. de Cooker und P. J. van den Berg*: Some fundamental aspects of urea technology, Proc. 131, Fert. Soc. London, 1972.

Anwendung der elektrochemischen Detektion in der HPLC: Selektive Bestimmung von leicht oxidierbaren Verbindungen im Spurenbereich



Jörg Frank

Metrohm AG, Elektronische
Messgeräte für die Chemie,
Herisau

Abstract

Application of the selective electrochemical detection in the HPLC for biochemical, clinical, food, pharmaceutical and environmental trace analysis. A comprehensive survey with literature references and chromatograms is given for the most important compounds suited for oxidative detection at solid-state electrodes, as antioxidants, aromatic amines, catecholamines, estrogens, indoles, mercaptans, phenols, phenothiazines and some vitamins. The principle and selectivity of the detection, cell types, electrodes and some practical aspects are also described.

Key words

Trace analysis, HPLC, selective detection, electrochemical detection, application to oxidizable compounds.

I. Einleitung

Die HPLC [1] wird heute in den verschiedensten Bereichen angewendet: biochemische [2], klinische [3], pharmazeutische [4], Lebensmittel- [5] und Umweltanalytik [6]. Zum Nachweis der getrennten Substanzen wird der spezifische UV-Detektor am häufigsten benutzt. Ist für komplexe Proben, in der Spurenanalytik oder auch bei einer bestimmten Probenvorbereitung die Selektivität [7] und/oder Empfindlichkeit dieses Detektors gegenüber bestimmten Komponenten zu klein, werden heute vor allem Fluoreszenzdetektoren und elektrochemische Detektoren (ELCD) eingesetzt [8].

Die Entwicklung und verschiedenen Ausführungsformen elektrochemischer Detektoren sind beschrieben worden [9, 10].

Der folgende Artikel vermittelt die wichtigsten Grundlagen und soll zeigen, welche organischen Verbindungen durch Oxidation an einer Festkörperelektrode im Nano- und Picogrammbereich erfolgreich detektiert werden können.

II. Grundlagen der ELCD

1. Zum Begriff «elektrochemische Detektion»

Elektrochemische Detektoren können grundsätzlich auf verschiedenen Messmethoden beruhen: Ampero-

metrie, Polarographie, Konduktometrie, Kapazitätsmessungen u. a. [9]. Da die amperometrische Detektion aufgrund ihrer Empfindlichkeit in der HPLC die verbreitetste Methode ist, werden die Bezeichnungen amperometrische und elektrochemische Detektion oft bedeutungsgleich verwendet.

Amperometrische Detektoren messen den Strom bei konstantem Elektrodenpotential (konstanter Polarisierungsspannung) und sind mit Festkörperelektroden versehen, im Gegensatz zu polarographischen Detektoren, bei denen Quecksilberelektroden verwendet werden [11].

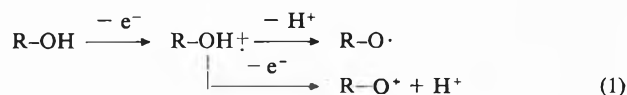
Die amperometrische Detektion wird vor allem für den Nachweis von leicht oxidierbaren organischen Verbindungen eingesetzt. Die reduktive Detektion ist auch möglich, doch sind praktische Erfahrungen in der Literatur noch nicht so oft beschrieben worden [12].

2. Funktionsprinzip

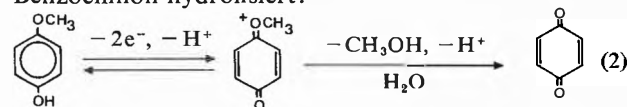
Die Spezifität und Selektivität eines amperometrischen Detektors beruht darauf, dass in der mobilen Phase nur Komponenten nachgewiesen werden können, die an einer Festkörper-(Arbeits-)Elektrode leicht (d. h. Polarisierungsspannung kleiner als + 1200 mV) oxidiert werden. Die Reaktionsbedingungen sind dabei durch die mobile Phase gegeben. Leicht oxidierbare Moleküle weisen immer bestimmte funktionelle Gruppen oder Atome auf (vgl. auch Tab. 1), vor allem:

- Hydroxylgruppen am Benzolring
- Aminogruppen am Benzolring
- SH-Gruppen
- Heterozyklische N- und S-Atome

Der primäre Oxidationsschritt kann für Phenole, vereinfacht dargestellt, zu folgenden Zwischenprodukten führen [13]:



Diese sehr reaktiven Ionen und Radikale reagieren, oft irreversibel, zu stabilen Produkten weiter. Das primäre Oxidationsprodukt von p-Methoxyphenol wird zu p-Benzochinon hydrolysiert:



Ist R in (1) kein Benzolring, sondern ein gesättigter Rest, entfällt die stabilisierende Wirkung der π -Elektronen. Der Elektronenentzug braucht dann mehr Energie, so dass die Polarisierungsspannung für aliphatische Alkohole über + 1200 mV liegt. Substituenten am Phenolring können durch ihren induktiven

Effekt die Polarisationsspannung nach tieferen (z. B. durch CH_3 -Gruppen) oder höheren Werten (z. B. durch NO_2 -Gruppen) verschieben. Der elektrochemische Umsatz einer Substanz an der Arbeitselektrode führt zu einem faradayschen Strom, der mit einem Strommessgerät gemessen, verstärkt und als Stromstärke in Funktion der Zeit in einem Chromatogramm aufgezeichnet wird.

Die *Peakhöhe* ist bei konstantem Elektrodenpotential (U) und konstanter Temperatur (T) proportional der Stoffmenge pro Zeit (dN_E/dt), welche an der Elektrodenoberfläche umgesetzt (oxidiert) wird, weiter proportional der Anzahl Elektronen pro Elementarschritt (n) sowie der Faraday-Konstante (F):

$$I = nF \frac{dN_E}{dt} \quad (3)$$

Die *Peakfläche* entspricht demzufolge der umgesetzten Ladungsmenge (Q_E):

$$Q_E = \int I dt = nFN_E \quad (4)$$

Ein linearer Zusammenhang zwischen Detektorsignal und Stoffkonzentration in der mobilen Phase (c_o) ist für einen grossen Konzentrationsbereich (ca. $1:10^4$) gegeben:

$$I = knFc_o \quad (U, T, F_c = \text{konst.}) \quad (5)$$

Die Konstante k ist abhängig von der Zellengeometrie, der Elektrodenfläche, der Volumengeschwindigkeit (F) und anderen Eigenschaften der mobilen Phase.

Die coulometrische Ausbeute (Stoffumsatz = N_E/N_t) beträgt im allgemeinen wenige Prozent der total transportierten Stoffmenge N_t (vgl. Abb. 1). In coulometrischen Detektoren wird der Stoffumsatz durch grössere Elektrodenflächen bis auf 100% gesteigert. Das führt jedoch zu grösseren Zellvolumina und grösseren Störpegeln, so dass die Nachweisgrenzen nicht tiefer sondern in der gleichen Grössenordnung liegen [14].

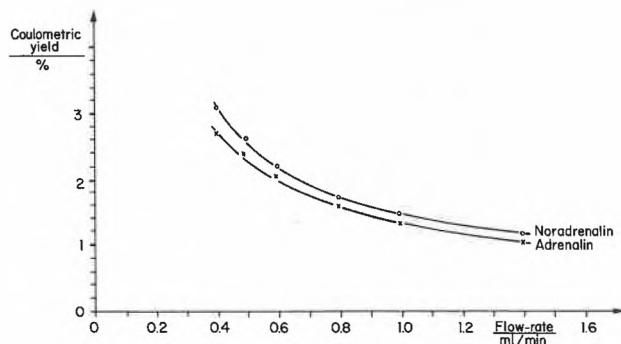


Abb. 1: Abhängigkeit der coulometrischen Ausbeute von der Volumengeschwindigkeit der mobilen Phase.

Obwohl das Detektorsignal von verschiedenen Parametern wie Polarisationsspannung (Abb. 2), Temperatur (Abb. 3), Volumengeschwindigkeit der mobilen Phase, Oberfläche der Elektrode und Zusammensetzung

des Eluenten (Ionenarten, Ionenstärke, pH -Wert) abhängig ist, wirkt sich das in der Praxis nicht störend aus, wenn bei konstanten Bedingungen gearbeitet wird. Parameteränderungen hingegen bedingen immer eine gewisse Wartezeit.

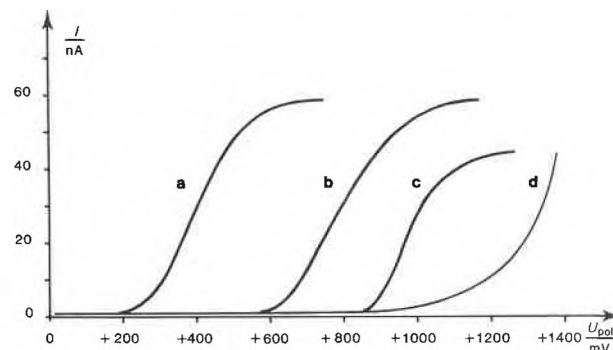


Abb. 2: Hydrodynamische Stromspannungskurven, a: Ascorbinsäure, b: Noradrenalin, c: Tryptophan, d: Grundstrom (Wasser, pH 3,2).

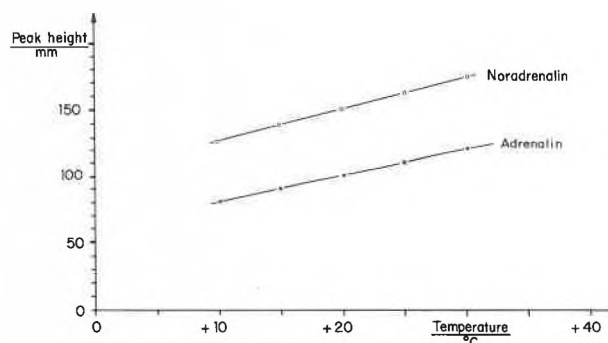


Abb. 3: Abhängigkeit des Detektorsignals von der Zelltemperatur.

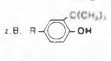
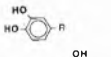
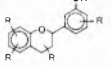
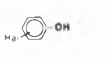

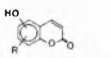
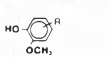
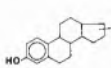
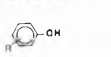
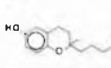
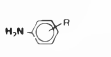
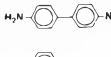
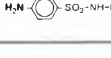
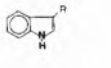
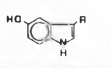
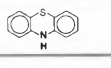
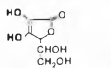
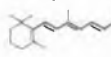
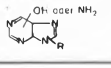
3. Selektivität und Empfindlichkeit

Eine hydrodynamische Stromspannungskurve (Abb. 2), welche die Stromstärke in Abhängigkeit von der Polarisationsspannung wiedergibt, macht deutlich, dass eine Substanz erst ab einer bestimmten Spannung (grösser als +200 mV) oxidiert resp. detektiert wird. Mit höheren Spannungen nimmt die Stromstärke, d. h. die Detektionsempfindlichkeit bis zu einem Maximalwert zu, der für Substanz a bei ca. +650 mV erreicht wird. Bei dieser Spannung wird aber auch schon Substanz b nachgewiesen. Mit der in der ELCD üblichen Messmethodik bei konstantem Potential (Gleichstrom-(DC-)Amperometrie) können Substanzen umso selektiver detektiert werden, je niedriger die Polarisationsspannung gewählt werden kann. Diese Spannung stellt oft einen Kompromiss zwischen Empfindlichkeit und Selektivität dar (vgl. Abb. 9).

Die Höhe der erforderlichen Polarisationsspannung ist vor allem von der oxidierbaren Gruppe im Molekül abhängig (Kurve a: Endiol, Kurve b: aromatische Hydroxylgruppe, Kurve c: heterozyklische Amino-

gruppe; vgl. auch Tabelle 1), wird aber auch durch strukturelle und/oder sterische Faktoren beeinflusst. Mit speziellen Messmethoden (Pulstechniken) kann Substanz b auch in Gegenwart von Substanz a detektiert werden, jedoch mit geringerer Empfindlichkeit und anderen Nachteilen, so dass diese Methoden in der ELCD praktisch nicht angewendet werden [14].

Tabelle 1: Wichtige Verbindungstypen für die oxidative Detektion

Verbindungstyp	allgemeine Strukturformel	ungefähre Polarisationsspannung
1. Aromatische Hydroxiverbindungen		
1.1. Antioxidantien		+ 800 mV + 1000 mV + 1200 mV
1.2. Catechole		+ 800 mV
1.3. Flavone		+ 1000 mV
1.4. Halogenierte Phenole		+ 1200 mV
1.5. Hydroxibiphenyle		+ 800 mV
1.6. Hydroxicumarine		+ 1000 mV
1.7. Methoxyphenole		+ 800 mV
1.8. Oestrogene		+ 1000 mV
1.9. Phenole		+ 1200 mV
1.10. Tocopherole		+ 800 mV
2. Aromatische Amine		
2.1. Aniline (auch sek. und tert.)		+ 1000 mV
2.2. Benzidine		+ 600 mV
2.3. Sulfonamide		+ 1200 mV
3. Indole		
3.1. Indolyl-3-Verbindungen		+ 1000 mV
3.2. 5-Hydroxi-Indole		+ 800 mV
4. Mercaptane		
4. Mercaptane	$R-SH$	+ 800 mV
5. Phenothiazine		
5. Phenothiazine		+ 1000 mV
6. Verschiedene		
6.1. Ascorbinsäure		+ 800 mV
6.2. Carotine, Vitamin A		+ 800 mV + 1000 mV
6.3. Purinderivate		+ 800 mV + 1000 mV

Die Empfindlichkeit ist durch das Verhältnis von Detektorsignal zu Störpegel (Noise) gegeben. Er liegt bei heutigen Detektoren in der Größenordnung von wenigen Picoamperes, gemessen in wässrigen Eluenten und bei mittleren Polarisationsspannungen. Der Störpegel wird vor allem durch Druckschwankungen in der Zelle, die Zusammensetzung der mobilen Phase und die Qualität der Arbeitselektrode bestimmt. Die Bestimmungsgrenzen der aufgeführten Verbindungstypen (Tabelle 1) liegen im unteren Nanogramm- bis Picogrammbereich, für einzelne Gruppen (z. B. Catecholamine) bei entsprechenden Bedingungen auch im unteren Picogrammbereich.

Die Höhe des Grundstromes, Kurve d in Abb. 2, ist grundsätzlich von den gleichen Parametern wie das Detektorsignal abhängig. In der Praxis ist er in erster Linie durch die Zusammensetzung des Eluenten (Lösungsmittel, pH-Wert) und die Höhe der Polarisationsspannung gegeben. Der starke Grundstromanstieg bei höheren Potentialen wird durch die Oxidation des Lösungsmittels hervorgerufen. Obwohl der Grundstrom mit dem Strommessgerät kompensiert werden kann, sollte er möglichst klein sein, damit eine gute Langzeitstabilität der Grundlinie erhalten wird.

4. Detektorzellen und Arbeitselektroden

Nach dem Aufbau der Detektorzelle können im wesentlichen zwei Arten unterschieden werden: Die Dünnschichtzelle [14] und die Wall-jet-Zelle [15]. Bei der ersten ist die Arbeitselektrode in Flussrichtung angeordnet, bei der zweiten wird sie stirnseitig angeströmt. Der Stromfluss wird über eine Hilfselektrode gemessen, während die Bezugselektrode in der allgemein angewandten 3-Elektroden-Technik für eine konstante Polarisationsspannung sorgt.

Bei der heute für oxidative Bestimmungen am meisten verwendeten Arbeitselektrode besteht der Sensorteil aus glasartigem Kohlenstoff (glassy carbon [16]), einem chemisch sehr widerstandsfähigen Material, das in allen gängigen HPLC-Lösungsmitteln verwendet werden kann. Kohlepaste-Elektroden wurden häufig verwendet, da sie sehr niedrige Grundstromwerte und Rauschpegel haben. Sie sind jedoch nur bedingt in organischen Lösungsmitteln beständig. Für spezielle Anwendungen werden Goldelektroden (Abb. 10) oder für Reduktionen amalgamierte Goldelektroden verwendet [12].

III. Anwendung der ELCD

1. Experimentelles und Apparatives

1.1. HPLC-Apparatur

a) allgemein: Ein elektrochemischer Detektor kann grundsätzlich an alle HPLC-Systeme angeschlossen werden. Um erfolgreich arbeiten zu können, müssen folgende Punkte beachtet werden:

– Sauberkeit: Es können Störungen durch Verunreinigungen aus HPLC-Systemteilen (Trennsäule) oder aus Chemikalien auftreten, die sich bei anderen Detektionsmethoden nicht bemerkbar machen (z. B. Oxidation von Eisen-II-Ionen).

– Pumpenpulsationen: Für ein rauscharmes Detektionssignal bei hohen Empfindlichkeiten müssen die Pulsationen in der Zelle minimal sein. Je nach Pumpenkonstruktion muss ein zusätzlicher Pulsationsdämpfer verwendet werden.

– Leitfähigkeit des Eluenten: Die ELCD ist an eine geringe elektrische Leitfähigkeit des Eluenten geknüpft, im allgemeinen genügen 1 ... 10 mS/cm, was durch Zugabe eines Leitsalzes erreicht wird. Es können die üblichen polaren Lösungsmittel aus der HPLC (Wasser, Methanol, Acetonitril) und als stationäre Phase Reversed-phase-Materialien und Ionenaustauscher verwendet werden. Lösungsmittelgradienten können in den weniger empfindlichen Strommessbereichen (größer als 100 nA) gefahren werden.

b) Verwendete Geräte für die folgenden chromatographischen Beispiele (Abb. 5 bis Abb. 17): Einkolbenpumpe *Altex* Mod. 110, autom. Probenaufgabesystem ASI 45 (*Kontron AG*, Zürich) mit Einspritzsystem *Rheodyn* (20 μ l-Schleife), Dämpfungssystem gemäss *Ventura* et al. [17] (Bauteile von *Arbor AG*, Windisch), Stahlsäulen (*Knauer*) 250 mm \times 4,6 mm ID (wenn keine andere Angabe).

1.2. Elektrochemischer Detektor

a) allgemein: Der Stoffumsatz eines elektrochemischen Detektors ist von verschiedenen Parametern abhängig (vgl. Kapitel II.2). Normalerweise nimmt er auch während der Einlaufphase einer Elektrode, die mit dem Anlegen einer Polarisierungsspannung beginnt, stetig leicht ab. Der Detektor wird deshalb mit Vorteil über Nacht nicht ausgeschaltet (auch bei ausgeschalteter Pumpe). Nach dem Einlaufen ist der Umsatz im allgemeinen sehr konstant, doch soll er regelmässig mit Standardlösungen kontrolliert werden. Ein Erneuern der Elektrodenoberfläche durch Polieren ist nur notwendig, wenn der Umsatz plötzlich stark zurückgeht, was z. B. durch Luft in der Zelle oder Verunreinigungen aus dem System verursacht werden kann. Elektrodenbedeckungen durch die Probe (filming) sind selten, wenn die Probenmenge kleiner als 100 ng ist.



Abb. 4: Metrohm ELCD-System: 656 Electrochemical Detector und 641 VA-Detector.

b) Geräte: Die Chromatogramme wurden mit einem *Metrohm-ELCD*-System (Abb. 4) aufgenommen: 656 Electrochemical Detector und 641 VA-Detector, zusammen mit einem Linienschreiber 586 Labograph. Folgende *Metrohm*-Elektroden wurden verwendet: Arbeitselektroden: Glassy-Carbon-Elektrode und Au-Elektrode (Sensordurchmesser je 3 mm), Hilfselektrode: Glassy-Carbon-Elektrode, Bezugselektrode: Silber/Silberchlorid-System mit Kaliumchlorid 3 mol/l. Säulen- und Detektortemperatur 20°C.

1.3. Reagenzien

Zur Herstellung der Eluenten wurden Lösungsmittel der Qualität puriss. (*Fluka*) oder p. A. (*Merck*), sowie deionisiertes Wasser (weniger als 5 μ S/cm) verwendet. Die Eluenten wurden am Wasserstrahlvakuum während 15 Minuten oder durch Einleiten von Helium entgast.

2. Anwendungsbeispiele

2.1. Antioxidantien

Viele künstliche Antioxidantien, die für Lebensmittel oder technische Produkte verwendet werden, sind Alkylphenole, wie t-Butylphenole, t-Butylmethylphenole, t-Butylcresole, t-Butylhydroxianisole, Gallate u. a. Je nach Molekülstruktur werden Polarisierungsspannungen zwischen + 800 mV und + 1200 mV benötigt.

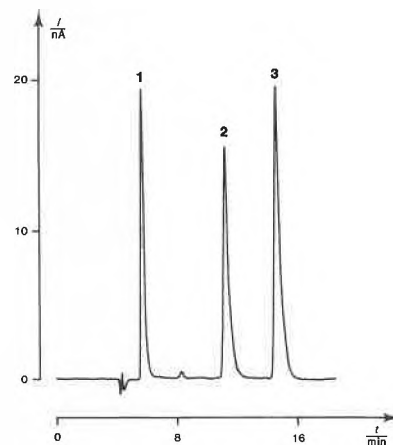


Abb. 5: ELCD von Antioxidantien: n-Propylgallat (1), Nordihydroguajarsäure (2) und 3-t-Butyl-4-hydroxianisol (3), je $m = 20$ ng. Stationäre Phase: LiChrosorb RP-18, 5 μ m. Eluent: Methanol-Wasser (7:3) mit Lithiumperchlorat und Essigsäure (φ (MeOH) = 0,7, ρ (LiClO₄) = 5 g/l, ρ (HAc) = 5 g/l), $F_c = 0,6$ ml/min. Detektion: $U_{Pol} = + 800$ mV, $I = 50$ nA

Abb. 5 zeigt die Trennung einer Mischung von Propylgallat, Nordihydroguajarsäure und 3-t-Butyl-4-hydroxianisol an einer RP-Phase. In Lebensmitteln, Fetten und kosmetischen Produkten können sie nach einfacher Probenvorbereitung selektiv bestimmt werden [18].

2.2. Aromatische Amine

Aus dieser Substanzklasse sind vor allem Aniline und Benzidine detektiert worden: p-Aminohippursäure in Serum und Urin [19], halogenierte Aniline [20], Benz-

idine und acetylierte Metabolite in Urin [21] sowie Benzidine, Dichlorbenzidine und Diphenylhydrazine in Wasser [22]. Hydrazine können ebenfalls mittels ELCD nachgewiesen werden: Procarbazin in Plasma [23]. Abb. 6 illustriert die Trennung von p-Phenylendiamin und 3-Chloranilin bei einer Polarisationsspannung von + 1000 mV. Bei + 800 mV werden chlorierte Aniline nicht mehr oxidiert.

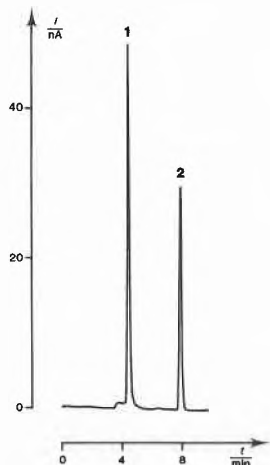


Abb 6: ELCD von aromatischen Aminen: p-Phenylendiamin (1) $m = 20$ ng, 3-Chloranilin (2) $m = 25$ ng. Stationäre Phase: LiChrosorb RP-18, $5 \mu\text{m}$, Eluent: Methanol-Wasser (1:1) mit Kaliumnitrat und Schwefelsäure ($\rho(\text{MeOH}) = 0,5, \rho(\text{KNO}_3) = 2 \text{ g/l}, \rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ g/l}$), $F_c = 0,7 \text{ ml/min}$. Detektion: $U_{\text{Pol}} = + 1000 \text{ mV}$, $I = 100 \text{ nA}$

2.3. Catecholamine

Catecholamine sind Aminoethyl-derivate von Brenzcatechin. Ihre bekanntesten Vertreter sind Adrenalin, Noradrenalin und Dopamin, die als Hormone und neurale Überträger-substanzen lebenswichtige biologische Funktionen erfüllen.

Die analytische Bestimmung dieser Substanzen und ihrer Stoffwechselprodukte in Geweben, im Serum oder Urin erfolgt heute vor allem mittels Fluorimetrie [24], radioenzymatischer Methoden [25] oder HPLC mit elektrochemischer Detektion. Dieses Verfahren, das von Adams et al. [26] erstmals angewendet worden und seither intensiv bearbeitet worden ist [28–46], ermöglicht im Vergleich mit den anderen Verfahren mehrere Catecholamine direkt und selektiv in einem Analysengang zu bestimmen.

Die chromatographische Trennung verschiedenster Tyrosin-Metaboliten ist mit Ionenaustauschern, RP-Materialien sowie mit Ionenpaarchromatographie [27] an RP-Phasen ausgeführt worden (Tabelle 2). Als allgemeine, sehr spezifische und einfache Probenvorbereitung hat sich die Reinigung mit Aluminiumoxid bewährt [24]. Die Wahl der stationären Phase hängt von der analytischen Zielsetzung und der jeweiligen Probenvorbereitung ab. Mit RP-Phasen können gute Trennleistungen und Empfindlichkeiten erreicht werden. Die Trennung wenig retardierter Substanzen (Noradrena-

Tabelle 2: Trennung und amperometrische Detektion von verschiedenen Tyrosin-Metaboliten (Catecholamine u.a.) aus biologischen Materialien

Metabolite	Biol. Material	Stat. Phase	Lit.
A, NA, DA	Serum, Plasma Urin	KA IP, RP	[30, 31] [28, 33]
A, NA, DA, Dopa, Cysteinyl-Dopa	Serum, Urin	RP	[32]
A, NA, DA, Dopa	Gewebe	IP	[34]
A, NA, DA, Dopa, Dopac, Fluor-Me-Dopa	Gewebe	IP	[29]
DA, NA, Serotonin	Gewebe	KA	[35]
Dopa, α -Me-Dopa	Gewebe, Plasma	IP	[36]
Dopac	Urin	AA	[37]
Dopac, HVA	Gewebe	RP	[38]
HVA	Urin	RP	[39]
HVA, VMA	Urin	RP	[40]
Me-Dopa, Metaboliten	Serum	KA	[41]
MHPG	Urin	RP	[42]
ME, NME, 3-Me-Tyramin	Urin	RP	[43]
NA	Serum	RP	[44]
NA, DA	Gewebe		[45]
VMA	Urin	RP	[46]

Abkürzungen: A: Adrenalin, DA: Dopamin, Dopa: 3,4-Dihydroxyphenylalanin, Dopac: 3,4-Dihydroxyphenylethylsäure, HVA: 3-Methoxy-4-hydroxyphenylethylsäure (Homovanillinsäure), MHPG: 3-Methoxy-4-hydroxyphenylglycol, NA: Noradrenalin, ME: Metanephrin, NME: Normetanephrin, VMA: 3-Methoxy-4-hydroxyimandelsäure (Vanillylmandelsäure), AA: Anionenaustauscher, IP: Ionenpaarchromatographie, KA: Kationenaustauscher, RP: Reversed-phase-Chromatographie

lin, Adrenalin) kann jedoch zu Überlagerungen mit anderen Komponenten oder zu Störungen durch die Front führen. Um eine aufwendigere Probenvorbereitung [28] mit zusätzlichem Reinigungsschritt zu umgehen, werden diese Verbindungen vorteilhaft durch Ionenpaarchromatographie [29] oder an Kationenaustauschern kleiner Korngröße getrennt (Abb. 7 + 8).

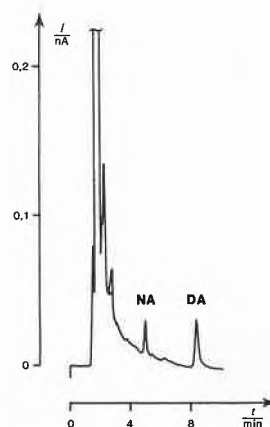


Abb. 7: Catecholaminbestimmung in Gewebe: L-Noradrenalin (NA) und Dopamin (D) Säule: $150 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm ID}$. Stationäre Phase: Nucleosil 5 SA, $5 \mu\text{m}$ (Kationenaustauscher). Eluent: Acetat-Citrat-Puffer, $\text{pH } 5,2$ ($\rho(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 5,7 \text{ g/l}, \rho(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 6,8 \text{ g/l}, \rho(\text{NaOH}) = 2,4 \text{ g/l}, \rho(\text{HAc}) = 1 \text{ g/l}$), $F_c = 1 \text{ ml/min}$. Detektion: $U_{\text{Pol}} = + 800 \text{ mV}$, $I = 0,5 \text{ nA}$, Probenaufbereitung über Alox (24)

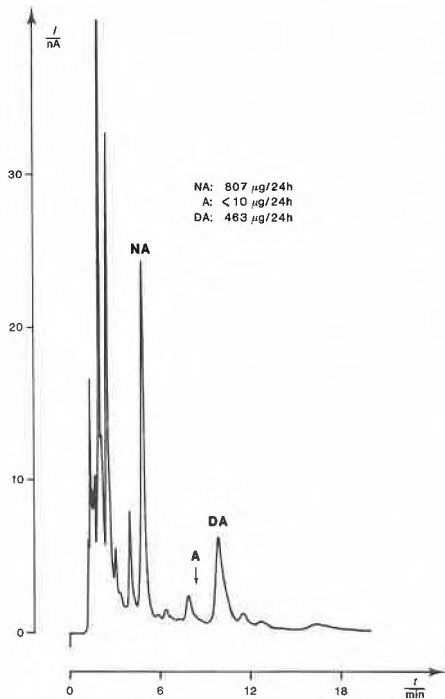


Abb. 8: Catecholaminbestimmung in Urin: L-Noradrenalin (NA), L-Adrenalin (A) und Dopamin (DA), Probenaufbereitung über Alox (24) Stationäre Phase: Nucleosil 10 SA, $10 \mu\text{m}$ (Kationenaustauscher). Eluent: Acetat-Citrat-Puffer, $\text{pH } 4,2$ ($\rho(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 5,7 \text{ g/l}$, $\rho(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 6,8 \text{ g/l}$, $\rho(\text{NaOH}) = 2,4 \text{ g/l}$, $\rho(\text{HAc}) = 10 \text{ g/l}$), $F_c = 2 \text{ ml/min}$. Detektion: $U_{\text{pol}} = +800 \text{ mV}$, $I = 50 \text{ nA}$

Eine vergleichende Untersuchung zwischen der radioenzymatischen und der HPLC-ELCD-Bestimmung zeigt gute Übereinstimmung der Analysenwerte [30].

2.4. Indole

Zu den ebenfalls gut oxidierbaren Indolen (Abb. 9) gehören biochemisch wichtige Verbindungen: Tryptophan und dessen Metabolite wie 5-Hydroxytryptophan, Serotonin, 5-Hydroxiindolylessigsäure, 5-Methoxytryptamin, Indolyl-3-essigsäure und Indolyl-3-milchsäure, die zum Teil in Urin [47] sowie im Rattenhirn- und Epiphysengewebe [48] bestimmt worden sind.

Im speziellen wurden detektiert: Serotonin in Geweben [35, 49, 50], Serum und Plasma [51, 52], Indolyl-3-essigsäure in Pflanzengewebe [53] und 5-Hydroxiindolylessigsäure im Urin [54]. Bestimmt wurden auch Mepindolol im Plasma [55] und Melatonin im Hirngewebe [56].

2.5. Mercaptane

SH-Verbindungen wie Cystein, Penicillamin und Glutathion können ausser an einer Quecksilberelektrode [57] auch durch Oxidation an einer Goldelektrode empfindlich und selektiv in Serum und Urin [58] nachgewiesen werden (Abb. 10).

2.6. Östrogene

Innerhalb der natürlichen Steroidhormone können nur die Östrogene mittels ELCD detektiert werden (Abb.

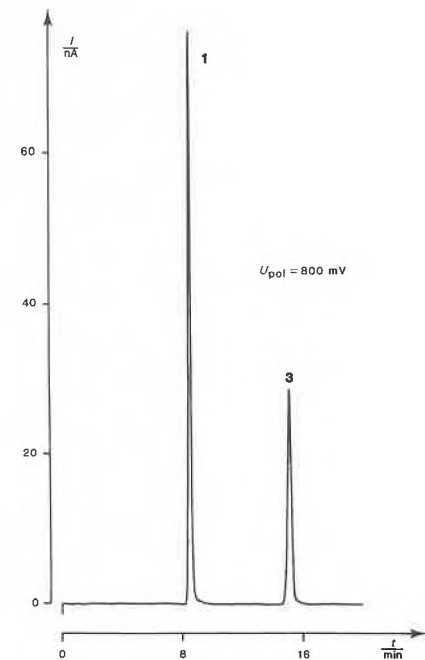
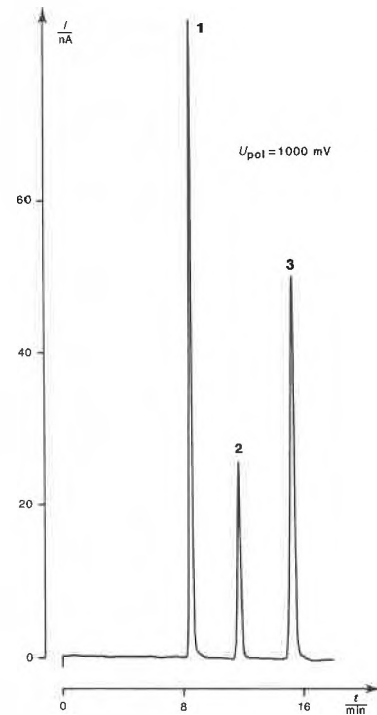


Abb 9: ELCD von Phenolen und Indolen: 3,4-Dihydroxyessigsäure (1), D,L-Tryptophan (2) und 3-Methoxy-4-hydroxyphenyl-essigsäure (3), je $m = 40 \text{ ng}$. Stationäre Phase: Nucleosil 5C₁₈, $5 \mu\text{m}$. Eluent: Methanol-Wasser (3:7) mit Ammoniumacetat und Schwefelsäure ($\varphi(\text{MeOH}) = 0,3$, $\rho(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 6 \text{ g/l}$, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,5 \text{ g/l}$), $F_c = 0,7 \text{ ml/min}$. Detektion: $+800 \text{ mV}$ und $+1000 \text{ mV}$, $I = 100 \text{ nA}$

11). Die Bestimmung der natürlichen wie auch der synthetischen Östrogene (Diethylstilböstrol, Hexöstrol u.a. aus der Stilbenreihe sowie von Zeranol und Zearalenon) in biologischem Material (Urin, Fleisch, Futtermittel) ist im Zusammenhang mit der anabolen

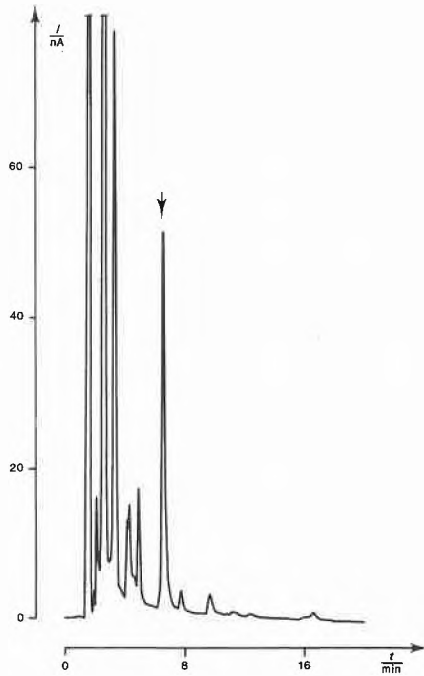


Abb. 10: Bestimmung von Penicillamin in Urin durch Oxidation an einer Goldelektrode (ρ (Penicillamin) = 20 $\mu\text{g/ml}$ Urin). Säule: 150 mm \times 4,6 mm ID. Stationäre Phase: Nucleosil 5 SA, 5 μm (Kationenaustauscher), Eluent: Wasser mit Ammoniumcitrat und Phosphorsäure, $\text{pH} = 2,2$ ($\rho(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4,5 \text{ g/l}$, $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6 \text{ g/l}$), $F_c = 1 \text{ ml/min}$. Detektion: $U_{\text{Pol}} = +800 \text{ mV}$, $I = 100 \text{ nA}$

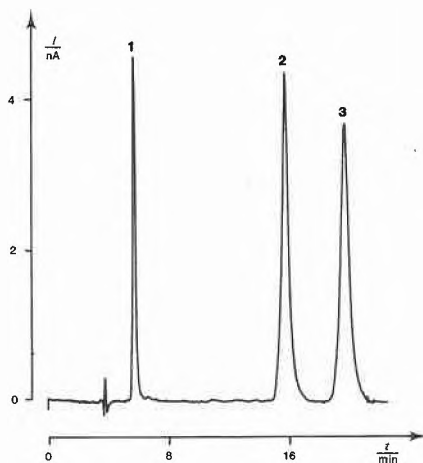


Abb. 11: ELCD von Östrogenen: Östriol (1), Östradiol (2) und Östron (3), je $m = 20 \text{ ng}$. Stationäre Phase: LiChrosorb RP-18, 5 μm , Eluent: Aceton-Wasser (1:1) mit Lithiumperchlorat und Essigsäure ($\varphi(\text{Aceton}) = 0,5$, $\rho(\text{LiClO}_4) = 5 \text{ g/l}$, $\rho(\text{HAc}) = 5 \text{ g/l}$), $F_c = 0,7 \text{ ml/min}$. Detektion: $U_{\text{Pol}} = +1000 \text{ mV}$, $I = 10 \text{ nA}$

Wirkung dieser Substanzen und mit deren Rückstandsanalytik wichtig [59].

Der Nachweis östrogenwirkender Masthilfsmittel in Hühnerfleisch [60] sowie von Diethylstilböstrol in Rinderleber [61] sind beschrieben worden.

2.7. Phenole

Es sind verschiedenste aromatische Hydroxiverbindun-

gen nachgewiesen worden: Acetaminophen in Serum [62] (vgl. auch Abb. 12), Canabisinhaltsstoffe [63], β -Cetotetrin in Plasma und Urin [64], Chlorogensäure in Pflanzen [65], Homogentisinsäure in Serum und Urin [66], 8-Hydroxicarteolol in Plasma und Urin [67], Isoproterenol in Pharmazeutika [68], Methotrexat in Plasma [69], Morphin [70] und Morphin-3-glucuronid in Blut [71], Phenole in Bier [72] und Kakaobohnen [73], Phenylphenol in Orangerinden [74], Salsolinol in Kakao [75], Tyramin in Kakao [76], Thyronin und Thyroxin [77], Zearalenon [78].

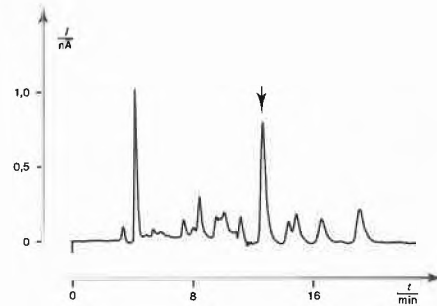


Abb. 12: Bestimmung von Acetaminophen in Serum: $\rho = 200 \text{ ng/ml}$ Serum. Stationäre Phase: LiChrosorb RP-18, 5 μm . Eluent: Methanol-Wasser (140:18) mit Ammoniumacetat und Essigsäure, $\text{pH} = 5,2$ ($\varphi \text{MeOH} = 0,885$, $\rho(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 5,2 \text{ g/l}$, $\rho(\text{HAc}) = 7 \text{ g/l}$), $F_c = 0,8 \text{ ml/min}$. Detektion: $U_{\text{Pol}} = +800 \text{ mV}$, $I = 5 \text{ nA}$. (Probenaufbereitung gemäss [62])

Der Nachweis einfach substituierter Phenole wie von Cresolen, Aminphenolen [79], Dimethylphenolen und halogenierten Phenolen ist in der Umweltanalytik, speziell in der Trinwasser- und Abwasseranalytik, von besonderem Interesse [80].

Abb. 13 zeigt eine schnelle Bestimmung von Phenol in Trink- oder Abwasser (Bestimmungsgrenze $< 5 \mu\text{g/l}$), die ohne aufwendige Probenvorbereitung möglich ist.

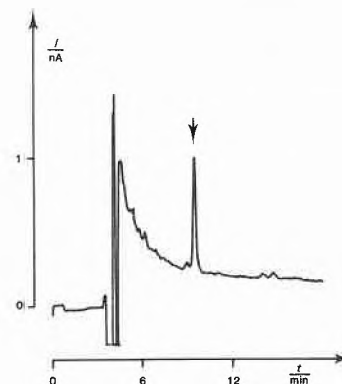


Abb. 13: Bestimmung von Phenol in Abwasser: $\rho = 10 \mu\text{g/l}$. Stationäre Phase: Nucleosil 5 C₁₈, 5 μm . Eluent: Methanol-Wasser (1:1) mit Kaliumnitrat und Schwefelsäure ($\varphi(\text{MeOH}) = 0,5$, $\rho(\text{KNO}_3) = 2 \text{ g/l}$, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ g/l}$), $F_c = 0,7 \text{ ml/min}$. Detektion: $U_{\text{Pol}} = +1200 \text{ mV}$, $I = 5 \text{ nA}$

2.8. Phenothiazine

Abb. 14 illustriert die Detektion von Chlorpromazin. Es sind Perphenazin und Fluphenazin im Blut [81]

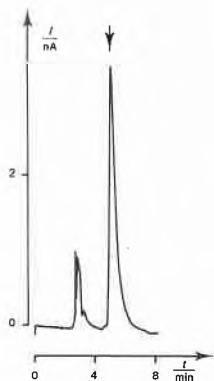


Abb. 14: ELCD von Phenothiazinen: Bestimmung von Chlorpromazinhydrochlorid, $m = 20$ ng. Stationäre Phase: LiChrosorb RP-2, $5 \mu\text{m}$. Eluent: Methanol-Wasser (65:35) mit Lithiumperchlorat und Essigsäure ($\varphi(\text{MeOH}) = 0,65$, $\varrho(\text{LiClO}_4) = 2 \text{ g/l}$, $\varrho(\text{HAc}) = 1 \text{ g/l}$), $F_c = 1 \text{ ml/min}$. Detektion: $U_{\text{Pol}} = +1000 \text{ mV}$, $I = 10 \text{ nA}$

sowie Methotrexat im Plasma [82] bestimmt worden.

2.9. Vitamine

Die sauerstoffempfindlichen Vitamine A, E und Ascorbinsäure können auch elektrochemisch oxidiert werden. Der Nachweis von Ascorbinsäure in pharmazeutischen Präparaten, Lebensmitteln und auch Körperflüssigkeiten mittels HPLC-ELCD ist genau, einfach und schnell durchzuführen [83].

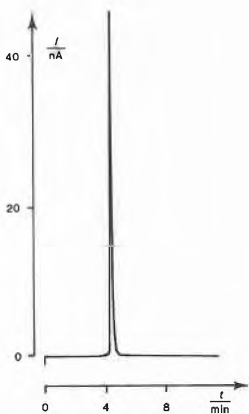


Abb. 15: Bestimmung von Ascorbinsäure in Fruchtsäften, Gemüsesäften, pharmazeutischen Produkten, biologischen Flüssigkeiten u. a. Stationäre Phase: LiChrosorb RP-18, $5 \mu\text{m}$. Eluent: Wasser mit meta-Phosphorsäure ($\varrho(\text{HPO}_3) = 8 \text{ g/l}$), $F_c = 1 \text{ ml/min}$. Detektion: $U_{\text{Pol}} = +800 \text{ mV}$, $I = 100 \text{ nA}$

Abb. 15 zeigt die Chromatographie von Ascorbinsäure. Der Metaphosphorsäure-Eluent hat sich bewährt [84]. Damit können auch Ascorbinsäurelösungen hergestellt werden, die bei 4°C mindestens 12 Stunden haltbar sind.

Von den verschiedenen Tocopherolen können mit RP-Phasen α -, β -, γ - und δ -Tocopherol getrennt werden [85]. Abb. 16 illustriert auch, dass reiner Methanol mit wenig Leitsalz zur ELCD verwendet werden kann.

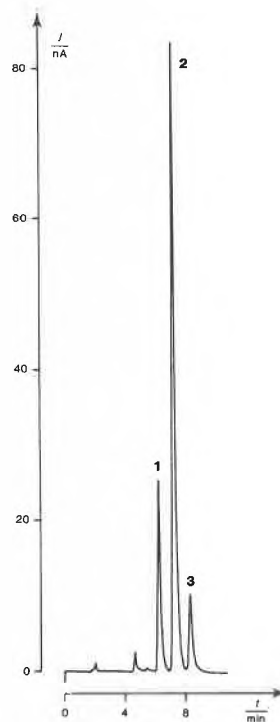


Abb. 16: Bestimmung von Tocopherolen in Soyaöl: δ -Tocopherol (1), β -, γ -Tocopherol (2) und α -Tocopherol (3). Stationäre Phase: LiChrosorb RP-18, $5 \mu\text{m}$. Eluent: Methanol mit Lithiumperchlorat ($\varrho(\text{LiClO}_4) = 5 \text{ g/l}$), $F_c = 1,5 \text{ ml/min}$. Detektion: $U_{\text{Pol}} = +800 \text{ mV}$, $I = 100 \text{ nA}$

Die Bestimmung von Vitamin A wie auch von Carotin (Abb. 17) ist mit ELCD möglich, da kumulierte Doppelbindungen leicht oxidiert werden. Die ebenfalls leicht oxidierbare Folsäure ist in Plasma und Rückenmarkflüssigkeit bestimmt worden [86].

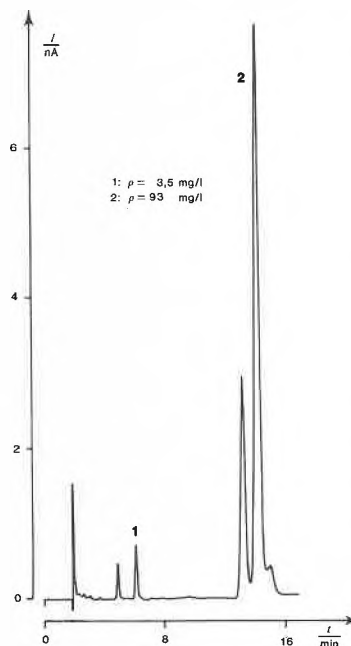


Abb. 17: Bestimmung von α -Tocopherol (1) und β -Carotin (2) in Karottensaft. Stationäre Phase: Nucleosil 5 C_{18} , $5 \mu\text{m}$. Eluent: Methanol mit Lithiumperchlorat und Essigsäure ($\varrho(\text{LiClO}_4) = 2 \text{ g/l}$, $\varrho(\text{HAc}) = 1 \text{ g/l}$), $F_c = 1,5 \text{ ml/min}$. Detektion: $U_{\text{Pol}} = +800 \text{ mV}$, $I = 10 \text{ nA}$

Dank

Herrn W. Terzer danke ich für die sorgfältig durchgeführten ELCD-Arbeiten, Herrn P. Gilgen und Herrn Dr. P. Rach für wertvolle Hinweise.

Literatur

- 1 L. R. Snyder und J. J. Kirkland: «Introduction to Modern Liquid Chromatography», 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1979.
- 2 G. L. Hawk: «Biological and Biomedical Applications of Liquid Chromatography», Marcel Dekker, New York, 1979.
- 3 P. F. Dixon, C. H. Gray, C. K. Liu und M. S. Stoll: «HPLC in Clinical Chemistry», Academic Press, New York, 1976.
- 4 F. Bailey: J. Chromatogr. 122 (1976) 73.
- 5 G. Charalambous, Ed.: «Liquid Chromatographic Analysis of Food and Beverages», Vol. 1+2, Academic Press, New York, 1979.
- 6 L. W. Keith, Ed.: «Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water», Ann Arbor Scientific Publications, Ann Arbor, Mich., 1976.
- 7 L. S. Ettre: J. Chromatogr. Sci. 16 (1978) 396.
- 8 H. F. Walton: Anal. Chem. 52 (1980) 15R.
- 9 K. Brunt: Pharm. Weekblad 113 (1978) 689.
- 10 R. J. Rucki: Talanta 27 (1980) 147.
- 11 H. B. Hanekamp, P. Bos, U. A. Th. Brinkman und R. W. Frei: Fresenius Z. Anal. Chem. 297 (1979) 404.
- 12 P. T. Kissinger, C. S. Bruntlett, K. Bratin und J. R. Rice: Nat. Bur. Stand. (U.S.), Spec. Publ. 519 (1979) 705.
- 13 M. D. Hawley, S. V. Tatawawadi, S. Piekarski und R. N. Adams: J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 447.
- 14 P. T. Kissinger: Anal. Chem. 49 (1977) 447A.
- 15 P. Gilgen und P. Rach: Chimia 32 (1978) 345.
- 16 W. E. van der Linden und J. W. Dieker: Anal. Chim. Acta 119 (1980) 1.
- 17 D. A. Ventura und J. G. Nikelly: Anal. Chem. 50 (1978) 1017.
- 18 W. P. King, K. T. Joseph und P. T. Kissinger: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 63 (1980) 137.
- 19 R. E. Shoup und P. T. Kissinger: Biochem. Med. 14 (1975) 317.
- 20 E. M. Lores, E. C. Meekins und R. F. Moseman: J. Chromatogr. 188 (1980) 412.
- 21 J. R. Rice und P. T. Kissinger: J. Anal. Toxicol. 3 (1979) 64.
- 22 R. M. Riggan und C. C. Howard: Anal. Chem. 51 (1979) 210.
- 23 R. J. Rucki, A. Ross und S. A. Moros: J. Chromatogr. 190 (1980) 359.
- 24 A. H. Anton und D. F. Sayre: J. Pharm. Exp. Ther. 138 (1962) 360.
- 25 P. G. Passon und J. D. Peuler: Anal. Biochem. 51 (1973) 618.
- 26 P. T. Kissinger, C. Refshauge, R. Dreiling und R. N. Adams: Anal. Lett. 6 (1973) 465.
- 27 B. L. Karger und R. W. Giese: Anal. Chem. 50 (1978) 1048A.
- 28 T. P. Moyer, N. S. Jiang, G. M. Tyce und S. G. Sheps: Clin. Chem. 25 (1979) 256.
- 29 J. Wagner, M. Palfreyman und M. Zraika: J. Chromatogr. 164 (1979) 41.
- 30 P. Hjemdahl, M. Daleskog und T. Kahan: Life Sci. 25 (1979) 131.
- 31 S. Allenmark und L. Hedman: J. Liq. Chromatogr. 2 (1979) 277.
- 32 C. Hansson, G. Agrup, H. Rorsman, A.-A. Rosengren und E. Rosengren: J. Chromatogr. 162 (1979) 7.
- 33 R. M. Riggan und P. T. Kissinger: Anal. Chem. 49 (1977) 2109.
- 34 I. N. Mefford, M. Gilberg und J. D. Barchas: Anal. Biochem. 104 (1980) 469.
- 35 S. Sasa und C. L. Blank: Anal. Chim. Acta 104 (1979) 29.
- 36 C. R. Freed und P. A. Asmus: J. Neurochem. 32 (1979) 163.
- 37 L. J. Felice, C. S. Bruntlett und P. T. Kissinger: J. Chromatogr. 143 (1977) 407.
- 38 F. Hefii: Life Sci. 25 (1979) 775.
- 39 J. L. Morrissey und Z. K. Shihabi: Clin. Chem. 25 (1979) 2043.
- 40 S. J. Soldin und J. G. Hill: Clin. Chem. 26 (1980) 291.
- 41 M. J. Cooper, R. F. O'Dea und B. L. Mirkin: J. Chromatogr. 162 (1979) 601.
- 42 A. M. Krstulovic, C. T. Matzura, L. Bertani-Dziedzic, S. Cerqueira und S. E. Gitlow: Clin. Chim. Acta 103 (1980) 109.
- 43 R. E. Shoup und P. T. Kissinger: Clin. Chem. 23 (1977) 1268.
- 44 G. C. Davis und P. T. Kissinger: Anal. Chem. subm.
- 45 G. M. Anderson, D. K. Batter, J. G. Young, B. A. Shaywitz und D. J. Cohen: J. Chromatogr. 181 (1980) 453.
- 46 J. L. Morrissey und Z. K. Shihabi: Clin. Chem. 25 (1979) 2043.
- 47 D. A. Richards: J. Chromatogr. 175 (1979) 293.
- 48 I. N. Mefford und J. D. Barchas: J. Chromatogr. 181 (1980) 187.
- 49 C. Hansson und E. Rosengren: Anal. Lett. B11 (1978) 901.
- 50 D. D. Koch und P. T. Kissinger: Life Sci. 26 (1980) 1099.
- 51 S. Sasa, C. L. Blank, D. C. Wenke und C. A. Sczapak: Clin. Chem. 24 (1978) 1509.
- 52 D. D. Koch und P. T. Kissinger: Anal. Chem. 52 (1980) 27.
- 53 P. B. Sweetser und D. G. Swartzfager: Plant Physiol. 61 (1978) 254.
- 54 K. Shihabi und J. Scaro: Clin. Chem. 26 (1980) 907.
- 55 W. Krause: J. Chromatogr. 181 (1980) 67.
- 56 M. E. Goldman, H. Hamm und C. K. Erickson: J. Chromatogr. 190 (1980) 217.
- 57 D. L. Rabenstein und R. Saetre: Anal. Chem. 49 (1977) 1036.
- 58 Metrohm-Application-Bulletin, Nr. 128 (1980).
- 59 H.-J. Stan: Chem. Lab. Betr. 30 (1979) 133.
- 60 C. G. B. Frischkorn, M. R. Smyth, H. E. Frischkorn und J. Goliowski: Fresenius Z. Anal. Chem. 300 (1980) 407.
- 61 T. M. Kenyhercz und P. T. Kissinger: J. Anal. Toxicol. 2 (1978) 1.
- 62 D. J. Miner und P. T. Kissinger: J. Pharm. Sci. 68 (1979) 96.
- 63 A. N. Masoud und D. W. Wingard: J. High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Comm. (1979) 118.
- 64 S. E. Magic: J. Chromatogr. 129 (1976) 73.
- 65 L. J. Felice, W. P. King und P. T. Kissinger: J. Agr. Food Chem. 24 (1976) 380.
- 66 P. H. Zoutedam, C. S. Bruntlett und P. T. Kissinger: Anal. Chem. 48 (1976) 2200.
- 67 S.-Y. Chu: J. Pharm. Sci. 67 (1978) 1623.
- 68 R. M. Riggan, L. D. Rau, R. L. Alcorn und P. T. Kissinger: Anal. Lett. 7 (1974) 791.
- 69 J. Lankelma und H. Poppe: J. Chromatogr. 149 (1978) 587.
- 70 J. E. Wallace, St. C. Harris und M. W. Peek: Anal. Chem. 52 (1980) 1328.
- 71 M. W. White: J. Chromatogr. 178 (1979) 229.
- 72 T. M. Kenyhercz und P. T. Kissinger: J. Agr. Food Chem. 25 (1977) 959.
- 73 T. M. Kenyhercz und P. T. Kissinger: Lloydia 41 (1978) 130.
- 74 D. E. Ott: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 61 (1978) 1465.
- 75 R. M. Riggan und P. T. Kissinger: J. Agr. Food Chem. 24 (1976) 189.
- 76 T. M. Kenyhercz und P. T. Kissinger: Phytochem. 16 (1977) 1602.
- 77 B. R. Hepler, S. G. Weber und W. C. Purdy: Anal. Chim. Acta 113 (1980) 269.
- 78 M. R. Smyth und C. G. B. Frischkorn: Anal. Chim. Acta 115 (1980) 293.
- 79 L. A. Sterson und W. J. De Witte: J. Chromatogr. 138 (1977) 229.
- 80 D. N. Armentrout, J. D. McLean und M. W. Long: Anal. Chem. 51 (1979) 1039.
- 81 U. R. Tjaden, J. Lankelma und H. Poppe: J. Chromatogr. 125 (1976) 275.
- 82 J. Lankelma und H. Poppe: J. Chromatogr. 149 (1978) 587.
- 83 L. A. Pachla und P. T. Kissinger: Methods in Enzymol. 62 (1979) 15.
- 84 E. S. Wagner, B. Lindley und R. D. Coffin: J. Chromatogr. 163 (1979) 225.
- 85 G. T. Vatassery, V. R. Maynard und D. F. Hagen: J. Chromatogr. 161 (1978) 299.
- 86 J. Lankelma, E. van der Kleijn und M. J. Jansen: J. Chromatogr. 182 (1980) 35.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Wintertagung und Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Freitag, 27. Februar 1981, mit Besuch der Firma Siegfried AG, Zofingen

Beginn: 10.00 Uhr im Stadtsaal, Weihergasse 2, Zofingen

Nach der Begrüssung und der Vorstellung der Firma durch den Direktionspräsidenten, Herrn Dr. B. Siegfried, ist der Vormittag dem Generalthema

«Phytochemie – eine Tradition hat Zukunft»

gewidmet. In mehreren wissenschaftlichen Kurzvorträgen werden verschiedene Aspekte wie Extraktion, Analytik von Arzneimittelpflanzen behandelt.

Nach dem von der Firma Siegfried offerierten Mittagessen findet die Generalversammlung des SchV statt, der sich eine ca. zweistündige Betriebsbesichtigung anschliesst. Das detaillierte Programm erscheint in der Februarnummer der CHIMIA. Mitglieder werden eine spezielle Einladung erhalten.

Der Schweizerische Chemiker-Verband im Jahre 1980

Das Berichtsjahr war gekennzeichnet durch die Neuwahl des Vorstandes, die Vorbereitungen und Durchführung des 2. Scheffold-Workshops, die Erarbeitung eines neuen ILMAC-Zusammenarbeitsvertrages mit der MUBA und des Neuaufbaus des ILMAC-Organisationskomitees. Dessen neuer Vorsitzender ist unser Vorstandsmitglied Prof. Dr. W. Richarz, ETH-Z. Er trat damit die Nachfolge unseres 1979 verstorbenen Ehrenpräsidenten und ILMAC-Gründers Dr. Max Lüthi an.

Die wichtigsten Ereignisse seien nachfolgend kurz kommentiert.

Wintertagung und Generalversammlung 15. Februar 1980 in Zürich

Mit der Wahl des Tagungsortes Zürich boten wir unseren Mitgliedern Möglichkeiten, die Neubauten der Chemischen Institute im Strickhofareal kennenzulernen und sich über Schwerpunkte der sich im Gang befindlichen Forschungsanstrengungen zu orientieren. Von den gehörten Vorträgen sind diejenigen von H. Heimgartner über «Neuere Methoden zur Ringverweiterung organischer Verbindungen» in CHIMIA 34 (1980), 333 und Stanislav Vepřek, «Präparative Festkörperchemie im Niederdruckplasma», CHIMIA 34 (1980), 484 veröffentlicht worden. – Es sei auch an dieser Stelle den Referenten und den Institutsleitern für ihre Bemühungen der beste Dank ausgesprochen.

61. Generalversammlung

Im Mittelpunkt der GV standen die Wahlen. Die bisherigen Vorstandsmitglieder und die beiden Rechnungsrevisoren stellten sich wiederum für eine weitere dreijährige Amtsperiode zur Verfügung. Sie wurden denn auch bestätigt. Im Bestreben unsere Spitze zu verjüngen wurden zusätzlich zwei HTL-Chemiker, die Herren Urs Girard-Eggenberg (Siegfried AG, Zofingen) als Beisitzer in den Vorstand sowie B. Zigerlig (BBC, Baden) als stellvertretender Rechnungsrevisor gewählt. (Details über die GV siehe CHIMIA 34 [1980], 206).

2. Scheffold Workshop, d.h. «International Seminar on Modern Synthetic Methods» – 18./19. September 1980 in Interlaken

Auf vielseitigen Wunsch fand diese von unserem Freund Prof. Dr. R. Scheffold 1976 ins Leben gerufene Veranstaltung eine erste

Wiederholung. Die Vorbereitungsarbeiten lagen in den Händen der Herren Dr. J. Gosteli, Cereca AG, Bubendorf BL, Dr. P. Rhyner, Ciba-Geigy AG, Basel, Prof. Dr. R. Scheffold und Dr. H. P. Pfander, beide Universität Bern. Dieser Kommission gelang es wiederum, ein interessantes Programm zu gestalten und namhafte Dozenten zu gewinnen. Dies hatte den Effekt, dass gegen 200 Zuhörer aus 7 Ländern unserer Einladung nach Interlaken folgten. Die vier Vorlesungen wurden den Teilnehmern schon vor der Tagung in vollem Wortlaut zur Verfügung gestellt – sie sind in Buchform im *Salle-Sauerländer-Verlag* erschienen. Im weitern sei auf einen zusammenfassenden Bericht von B. Uebersax, Universität Bern, in CHIMIA 34 (1980), 472 hingewiesen. Referenten und Organisatoren sei für Ihre grossen geleisteten Arbeiten der beste Dank ausgesprochen.

Bevorstehende Grossveranstaltungen

Neben der *Wintertagung 1981* und der *GV 1981*, welche am 27. Februar 1981 bei der Firma Siegfried AG in Zofingen stattfinden werden, hat unsere «Wissenschaftliche Kommission» (Vorsitz H. P. Pfander) folgende Anlässe anzubieten:

7. Internationales Makromolekulares Symposium, 21./22. Mai 1981, in Interlaken

Es ist uns wiederum gelungen, Prof. Dr. H. Batzer als Vorsitzender für das vorbereitende «Wissenschaftliche Komitee» zu gewinnen. Ihm zur Seite stehen die Herren Prof. P. Pino, F. Hela, beide ETH-Z, Prof. J. Meissner, Universität Zürich sowie die beiden Vertreter unseres Verbandes, H. P. Pfander und M. Rütishauser. In mehreren Sitzungen wurde ein aktuelles, recht ansprechendes Programm entworfen und die entsprechenden Referenten haben ihre Zusage erteilt.

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

Wie eingangs erwähnt, ist es uns nach zähen, aber in vertrauensvollem Geiste geführten Verhandlungen gelungen, mit der MUBA einen 10 Punkte umfassenden neuen Zusammenarbeitsvertrag auszuhandeln. Der Vorstand des SchV hat die Vereinbarung an seiner Sitzung vom 26. April 1980 eingehend diskutiert und in der Folge unterzeichnet. Sie wird schon für die bevorstehende 8. ILMAC zur Anwendung kommen und vorläufig «unbefristet» weiterlaufen. Dabei haben beide Vertragspartner die Absicht, die ILMAC weiter auszubauen und sie zu einem immer gewichtigeren Anlass im internationalen Fach- und Messewesen zu entwickeln. Für uns ist es besonders erfreulich, dass nunmehr unsere finanziellen ILMAC-Ergebnisse genau umschrieben und dass sie indexgebunden sind. – Damit konnten wir unsere wirtschaftliche Grundlage wesentlich festigen und die Dienste, welche wir unseren Mitgliedern zu bieten haben (CHIMIA, Wissenschaftliche Aktionen, Nachwuchsförderung, etc.) sicherstellen. Dies gilt auch für die meist defizitär endenden «Schweizerische Treffen für Chemie», die parallel zur ILMAC veranstaltet werden.

Befreundete Organisationen

Das weiterhin unter dem Vorsitz von Prof. Dr. A. Dreiding, Universität Zürich, stehende *Comité Suisse de la Chimie* sucht sich weiter zu profilieren und die Kontakte zwischen Mitgliedorganisationen und mit der IUPAC sowie der SNG wachzuhalten. In seiner Sitzung vom 14. November 1980 wurden u.a. erneut die Probleme der «Öffentlichkeitsarbeit» diskutiert und taugliche Wege gesucht, über welche es möglich werden soll, kritische Laien mit dem Wesen der Chemie vertrauter zu machen. Aber auch die Chemiker sollen über die Ziele, welche die IUPAC verfolgt, vermehrt orientiert werden. Es wurde dabei der Wunsch

geäußert, dass die CHIMIA vermehrt als «Sprachrohr» eingesetzt werden sollte! Ohne Zweifel eröffnet sich hier eine Chance, die so gut als möglich genutzt werden muss.

Über die direkten Beziehungen zur SNG berichtet unser Vorstandsmitglied, Dr. *H. P. Stauffer*, HTL Burgdorf, folgendes: Seit nunmehr 3 Jahren ist der SchV über das «Schweizerische Komitee für Chemie» Mitglied der «Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft». Delegierter unseres Vorstandes im Senat der SNG und bei deren Sektion II (Chemie) ist Dr. Hans Stauffer. Die ständigen Kontakte und eine zeitgerechte Orientierung zwischen interessierten Stellen sind damit gewährleistet. Die Zusammenarbeit beginnt sich einzuspielen. Zur Erhellung einiger der doch recht kompliziert gewordenen Strukturen in unserem Wissenschaftsbetrieb verfasste der Generalsekretär der SNG, Dr. *B. Sitter*, einen Überblick, der in CHIMIA 34 (1980) 146 publiziert wurde.

Die Verbindungen zu den von der DECHEMA «betreuten» Föderation für «CHEMIE-INGENIEUR-WESEN», «KORROSION» und «BIOTECHNOLOGIE» werden weiterhin in verdankenswerter Weise von unserem Herrn Prof. Dr. *W. Richarz*, bzw. dipl. Chem. *L. Scheck* sowie Dr. *J. Lüthi* wahrgenommen. Diese Herren unterrichten uns über Aktivitäten dieser internationalen Organisationen laufend.

In der Berichtsperiode wurde als Parallelorganisation zur SNG die *Schweizerische Akademie für Technische Wissenschaften* gegründet. Wir wurden zum Beitritt eingeladen. In unserer Vorstandssitzung vom 19. September 1980 wurde beschlossen, dieser neuen Organisation mit einem Mindestbeitrag beizutreten.

CHIMIA

Zu unserer Freude war es möglich, die durch den Tod unseres Dr. *Max Lüthi*, Redaktor des Teiles PRAXIS, TECHNIK entstandene Lücke in bester Weise zu schliessen. In CHIMIA 34 (1980) 164 wird der neue Redaktor, Dr. *H. P. Stauffer*, HTL Burgdorf, unseren Lesern vorgestellt. Wir danken dem genannten für seine Bereitschaft und wir stellen schon heute mit Freude fest, dass unser Vorstandsmitglied *H. P. Stauffer* neue Akzente setzte. In dieser Hinsicht ist die unter der Führung von Vize-Präsident Prof. Dr. *T. Gäumann*, ETH-L – weitere Mitglieder dipl. Chem. HTL *P. Koller*, EMPA-C, St. Gallen und Dr. *H. P. Stauffer* – stehende CHIMIA-Spezialkommission immer noch an der Arbeit. Es sei festgehalten, dass z. Z. der ordentliche Mitgliederbeitrag von Fr. 50.– im Jahr nicht einmal ausreicht, um die Kosten der CHIMIA zu decken. Dies geschieht durch Zuschüsse aus dem durch Überschüsse der ILMAC gespiesenen *Zeitschriftenfonds*. Die Kommission wird bald Vorschläge für eine Normalisierung der Verhältnisse vorlegen.

Wir alle sind den beiden Redaktoren, Prof. Dr. *Hs. Nitschmann* und Dr. *H. P. Stauffer* für ihren steten Einsatz sehr dankbar. In diesen Dank schliessen wir auch die Redaktionssekretärin, Frau *Elisabeth Remund*, Bern, und die BAG-Herren *H. Brunner*, *Ch. Müller* sowie die Damen *Y. Ulrich* und *Ch. Hirt* mit ein. Die Firma *Sauerländer AG*, besorgt Druck und Versand unserer Zeitschrift in traditionell bester Weise.

Für den 34. Jahrgang erhielten wir von der Redaktion folgende statistische Angaben:

	1979	1980
Seitenzahl	482	530
Artikel total	84	65
(Forschung, Wissenschaft und Praxis, Technik)		
Autoreferate von Einzelvorträgen	29	31
Tagungsberichte mit Autoreferaten	3	4
Buchbesprechungen	79	56

Max Lüthi-Auszeichnung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Schon kurz nach dem Ableben unseres Ehrenpräsidenten und CHIMIA-Redaktors und ILMAG-Begründers stellte sich der

Vorstand die Frage, wie man das Andenken an *Max Lüthi* in geeigneter Weise hochhalten könnte. Nach eingehenden Diskussionen folgten wir dem Vorschlag der eingesetzten Spezialkommission (Dr. *P. Rhyner*, Dr. *H. P. Stauffer*, *P. Koller*), jährlich maximal drei hervorragende Diplomarbeiten von Chemie-Abteilungen Schweizerischer HTL mit je einer *Max Lüthi Medaille* und einem *Geldpreis von Fr. 1000.–* zu belohnen. Details sind der CHIMIA 34 (1980), 472 zu entnehmen!

Weiterbildungsseminare des SchV

Schon seit längerer Zeit konnten wir feststellen, dass unsere «Internationalen Symposien» zwar unserem guten Ruf förderlich sind, dass sich aber verhältnismässig wenige Einzelmitglieder daran beteiligen.

Der Vorstand hat sich – z. T. ebenfalls im Zusammenhang mit dem Ableben unseres Ehrenpräsidenten *Max Lüthi* – erneut die Frage gestellt, was für Aktionen wir starten könnten, die diesen Zustand zugunsten unserer Mitglieder verbessern könnten. Eine unter der Leitung von *U. Girard* stehende Vorstandsstudien-gruppe – bestehend aus den Herren *L. Scheck*, *H. P. Pfander* und *H. P. Stauffer* – kam zum Schluss, dass zweitägige *SChV-Weiterbildungseminare*, in welchen *aktuelle, praxisnahe Schwerpunkts-themen* behandelt werden, eine gute Lösung sein könnten. Ein erstes solches Seminar soll schon im Herbst 1981 stattfinden. Ein Thema liegt vor und die Vorbereitungen sind in vollem Gange. Im kommenden Frühjahr werden unsere Mitglieder und interessierten Kreise nähere Informationen erhalten.

Sekretariat und Quästorat

Diese beiden Belange wurden – wir haben uns schon fast daran gewöhnt – in bester Weise von Rechtsanwalt *E. A. Dünkelberg*, Zürich und *W. Burri*, Luzern, betreut – vielen Dank! Da die Organisationsarbeiten des «2. Scheffold Workshops» durch die guten Geister rund um die Herren *Scheffold* und *Pfander*, Frau *R. Rohner* und Fräulein *B. Köchli*, besorgt wurden und auch die Vorstandsprotokolle von Fräulein *B. Köchli* verfasst wurden, hatten die erstgenannten Herren in der Berichtsperiode ein etwas ruhigeres Dasein.

Vom Sekretariat liegt folgende Mitgliederstatistik vor:

Mitgliederbestand am 1. 12. 1979		1125
Eintritte	61	
Austritte		26
Todesfälle		4
Abgereist		1
	61	31
Zunahme		30
Mitgliederbestand am 1. 12. 1980		1155

Wie bedauern, im Berichtsjahr folgende Freunde durch den Tod verloren zu haben:

Dr. *Max Buchs*, Riehen

Fritz Geiser, Chemiker, Hasle-Rüegsau

Dr. *Emil Lüscher*, Basel

Rudolf Richner, dipl. Chem. HTL, Lenzburg

Zusätzlich zu diesen Mitgliedern verschied relativ kurz nach Unterzeichnung des neuen ILMAC-Vertrages, am 3. August 1980 MUBA-Direktor *G. E. Kindhauser* ganz unerwartet in seinem 64. Altersjahr. Freund Kindhauser hat während vieler Jahre massgebend und sehr engagiert am Auf- und Ausbau der ILMAC mitgewirkt. Seine lebenswerte Persönlichkeit wird uns in Zukunft sehr fehlen. Der Berichterstatter hat sowohl Frau *Kindhauser* als auch MUBA-Generaldirektor *F. Walther* im Namen unseres Verbandes kondoliert und unseren Dank und unsere besondere Wertschätzung übermittelt.

Ausblick und Dank

In vier Vorstandssitzungen und diversen Kommissionszusammenkünften wurden die laufenden Geschäfte so gut als möglich erledigt und das kommende Jahr vorbereitet. Aufgrund meiner

Erfahrung können wir der Zukunft mit Zuversicht entgegenblicken. Es ist mir ein wirkliches Anliegen, allen Damen und Herren, die im abgelaufenen Jahr «am Karren zogen» – wohl auch in Ihrem Namen den allerbesten Dank auszusprechen und darum zu bitten, auch 1981 das Beste für unsere Belange zu tun!

In diesem Sinne bin ich mit recht freundlichen, kollegialen Grüßen

4532 Feldbrunnen, im Dezember 1980

Ihr Präsident: *Max Rutishauser*

Neue Mitglieder

Fehr Markus, Stud. Chem. HTL Winterthur, Kaiserhofstrasse 10, 8193 Eglisau

Gujer René, Dipl. Chem. HTL Winterthur, Assistent, Kirchenackerweg 36, 8050 Zürich

Jakob Armin, Stud. Chem. HTL Winterthur, Rütihofstrasse 20, 9052 Niederteufen

Lüönd Markus, Stud. Chem. HTL Winterthur, Drosselstrasse 15, 8038 Zürich

Vogelsanger Beat, Dipl. Chem. HTL Winterthur, Trubegüetliweg 4, 8212 Neuhausen

Widmer Philipp, Dipl. Chem. HTL Winterthur, Ölbergstrasse 9, 9500 Wil

Züst Werner, Stud. Chem. HTL Winterthur, Seestrasse 16, 8330 Pfäffikon

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

Chronik

Hommage et vœux pour le Professeur Emile Cherbuliez à l'occasion de son 90e anniversaire

Cher Monsieur Cherbuliez, ceux qui vous connaissent personnellement croiront comme moi que le chiffre ci-dessus est une coquille. Et bien, non! Vous êtes bien né le 22 janvier 1891! Votre activité a déjà été relatée dans ce journal (Voir *Chimia* 20 [1966] 1; *ibid.* 25 (1971) 31), mais que de choses restent à dire! Dans cette décade vous avez fait trois grands voyages de plusieurs semaines, deux en Chine et un en Amérique du Sud, ce qui souligne votre constant désir de connaître toujours plus et toujours mieux. Vous venez d'acheter une nouvelle voiture ce qui montre toute votre énergie et votre vitalité; nous vous avons rencontré il y a quelques semaines aux séances du Comité de rédaction des *Helvetica Chimica Acta* et de la Société Suisse de Chimie, où votre avis, toujours exprimé avec concision, précision et élégance, est constamment écouté, tant il contient d'expérience et de sagesse. Vous avez participé, sans montrer de signe de fatigue, au banquet qui suivait les six heures de ces deux épuisantes séances et votre conversation toujours charmante s'est mêlée aux autres, apportant le témoignage de votre esprit fin et cultivé, riche de lectures, de réflexions et de souvenirs, souvenirs d'hommes célèbres et de voyage vécus en humaniste et en homme de science. N'avez vous pas récemment tenu une leçon magistrale sur l'histoire de l'Ecole de Chimie et Pharmacie de Genève?

Les chroniqueurs racontent que le pape Léon XIII, le jour où il fêtait le même anniversaire que vous fêterez le 22 janvier prochain, répondit à ceux qui en présentant leurs hommages lui souhaitaient d'arriver au 100e anniversaire: «Ne mettons pas de limites à la bonté divine».

Nous, vos collègues, vos élèves, vos amis, nous vous remercions pour votre témoignage de véritable homme de science et de sage et nous vous souhaitons très cordialement *multos atque felicissimos annos*.

Edgardo Giovannini

Nachschrift der Redaktion:

Prof. Cherbuliez gehört seit 1947 (Band 1 der CHIMIA) der Redaktionskommission (heute «Beratende wissenschaftliche

Mitarbeiter») unserer Zeitschrift an. 1970 wurde Prof. Cherbuliez zum Ehrenmitglied des Schweizerischen Chemiker-Verbandes ernannt, «en témoignage de reconnaissance pour les éminents services qu'il a rendu à la chimie suisse» (*CHIMIA* 24 [1970] 349). Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, sowie die Redaktion der CHIMIA entbieten dem verehrten Jubilar ihrerseits die besten Glückwünsche.

Ehrungen

Universität Basel. Am Dies Academicus der Universität Basel am 29. November 1980 wurden u. a. folgende Ehrendokortitel erteilt.

Otto Isler (geb. 1910), Dr. Ing. chem., Basel, wurde zum Dr. med. h. c. ernannt. Der Geehrte realisierte während seiner Tätigkeit als Chemiker und Forschungsleiter bei der Firma F. Hoffmann-La Roche die erste technische Herstellung von Vitamin A und half damit die durch Vitamin-A-Mangel bedingte Blindheit bei Kindern in aller Welt wesentlich zu verringern; er war durch seine bahnbrechenden Arbeiten an der Synthese der Vitamine K und E massgeblich beteiligt; er hat Entscheidendes beigetragen zur Herstellung und Anwendung der Carotinoide als ungiftige Farbstoffe für Lebensmittel.

Kai Siegbahn (geb. 1918), Professor für Physik an der Universität Uppsala, Schweden und *David Turner* (geb. 1927), Professor für physikalische Chemie in Oxford (England) wurden zu *Doctores phil. II h. c.* ernannt.

Die Ehrung der beiden ausländischen Forscher erfolgt in Würdigung ihrer bedeutenden Beiträge zur Entwicklung einer neuartigen spektroskopischen Technik, der sogenannten Photoelektronen-Spektroskopie. Sie ermöglichte im vergangenen Dezzennium völlig neue, grundlegende Einsichten in die Elektronenstruktur der Materie, die sich für die Festkörper-Physik wie für die Chemie als besonders fruchtbar erwiesen.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Der Arbeit «Electroplating of rhenium by current pulses» von *K. Hosokawa*, *J. Cl. Puipe* und *N. Ibl* wurde am Interfinish Kongress in Kyoto, Japan als bester von 110 Arbeiten der Joffe-Preis verliehen.

Hochschulnachrichten

Universität Bern. Dr. *Hanspeter Pfander*, Oberassistent-Lektor am Institut für Organische Chemie, ist zum Privatdozenten für organische Chemie ernannt worden.

Universität Fribourg. Prof. Dr. *H.-J. Hansen*, Ordinarius an der Faculté des Sciences und Direktor des Institutes für Organische Chemie tritt auf Ende März 1981 zurück. Er wird in der Firma Hoffmann-La Roche AG, Basel, die Leitung der Abteilung Chemie in der Zentralen Forschungseinheit übernehmen.

Universität de Lausanne. Dr. *Jean-Claude Buenzli* am Institut de chimie minérale et analytique wurde zum Professor ernannt. – Dr. *Michael Lederer* wurde zum Privatdozenten für analytische Chemie seltener Elemente ernannt. – Dr. *Paul Honegger* wurde zum Privatdozenten für Fortschritte der Neurochemie ernannt.

Eidgenössisch Technische Hochschule Zürich. Prof. Dr. *Kurt H. Wüthrich* (geb. 1938) wurde zum Ordinarius für Biophysik befördert.

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Herbstversammlung am 17. Oktober 1980 in Bern

Im geschäftlichen Teil unter dem Vorsitz des Präsidenten Prof. Dr. E. Heilbronner wurde Dr. U. Renner als Nachfolger von Dr. R. Neher zum Schatzmeister gewählt. Die Mitgliederbeiträge bleiben unverändert. Die Frühjahrsversammlung 1981 wird am 20. März in Fribourg mit einem Symposium über «Ladungstransferprozesse» stattfinden.

Der wissenschaftliche Teil wurde in Abweichung von der bisherigen Praxis an einem Tag abgewickelt. Erstmals wurde in der Sektion für Koordinationschemie anstelle von Kurzvorträgen

ein Symposium (NMR-Spektroskopie in der Koordinationschemie) mit 5 Vorträgen und 34 Posters durchgeführt. Den einführnden Vortrag hielt der letztjährige Werner-Preis-Träger *P. S. Pregosin* (vgl. CHIMIA 34 [1980] 254): "Multinuclear NMR-Studies of Platinum Complexes". Dieser Vortrag wird demnächst in CHIMIA publiziert werden.

44 Kurzvorträge aus der organischen Chemie und 30 aus der physikalischen und anorganischen Chemie wurden in 4 bzw. in 3 Gruppen im üblichen Rahmen gehalten.

Nachdiplomstudium in Siedlungswasserbau und Gewässerschutz an der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) in Zürich

Die Abteilung für Bauingenieurwesen (Abteilung II) der ETH führt jährlich das Nachdiplomstudium in Siedlungswasserbau und Gewässerschutz durch. Das Ziel dieses Kurses ist die Weiterbildung von Akademikern aus verschiedenen Fachdisziplinen, die im Bereich Verwaltung, Forschung, Entwicklung, Projektierung und Betrieb im Rahmen der Siedlungswasserwirtschaft, der Umweltwissenschaften, der Umwelttechnologie und des Gewässerschutzes tätig sind bzw. tätig sein werden. Die interdisziplinäre Ausbildung während dieses Nachdiplomstudiums fördert vor allem das Verständnis für multidisziplinäre Fragestellungen und Zusammenhänge sowie die Fähigkeit, mit Vertretern anderer Fachgebiete zusammenzuarbeiten. Dieser Studiengang steht Ingenieuren und Naturwissenschaftlern offen, die sich über einen Hochschulabschluss oder einen gleichwertigen Bildungsstand ausweisen.

Eine detaillierte Broschüre kann bei folgenden Adressen verlangt werden:

- Institut für Gewässerschutz und Wassertechnologie
c/o EAAG, Überlandstrasse 133, CH-8600 Dübendorf,
Tel. (01) 823 55 11;
- Institut für Hydromechanik und Wasserwirtschaft,
ETH Hönggerberg, CH-8093 Zürich,
Tel. (01) 377 30 67.

Prix Roussel 1982

En raison de l'importance toujours croissante des stéroïdes en thérapeutique, le regretté président *J. C. Roussel*, qui dirigea le groupe français bien connu pour son activité pharmaceutique, a créé en 1968 un prix international destiné à stimuler des nouvelles recherches dans ce domaine.

Ce prix est attribué tous les deux ans à un chimiste ou un biochimiste dont le travail aura été retenu par un jury international formé de personnalités scientifiques éminentes.

Le prochain Prix Roussel, d'un montant de \$ 20000, qui sera décerné en avril 1982, est réservé à des travaux remarquables de chimie ou de biochimie dans le domaine des stéroïdes et des squalénoïdes apparentés, publiés avant le 1er septembre 1981.

Les candidats au Prix Roussel peuvent être de toute nationalité et travailler dans tout type de laboratoire.

Les candidatures devront être présentées sur des formulaires appropriés par une personnalité de haut niveau scientifique soutenue par deux autres parrains, et adressées au président ou au secrétaire du jury avant le 1er octobre 1981.

Les formulaires et tout renseignement complémentaire seront fournies, sur demande, par le soussigné secrétaire du jury.

Professeur *J. Mathieu*, Centre de Recherches, Roussel Uclaf, F-93230 Romainville

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 22. Januar 1981: Prof. Dr. *K. Nakanishi* (Columbia University, New York), Bioorganic Studies on

Visual Pigments and Bacteriorhodopsin. - 29. Januar 1981: Prof. Dr. *H. Zollinger* (Laboratorium für Technische Chemie, ETH Zürich), Logik, Psychologie und Zufall in der Entwicklung wissenschaftlicher Erkenntnisse. (Jeweils um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel.)

Berner Chemische Gesellschaft. 21. Januar 1981: Prof. Dr. *K. Hafner* (Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt), Neuartige Cycloadditionsreaktionen polycyclischer Kohlenwasserstoffe. - 4. Februar 1981: PD Dr. *G. Calzaferri* (Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern), Experimente zum Thema: Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie. (Jeweils um 16.30 Uhr im Mittleren Hörsaal Nr. 16 der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, 3012 Bern.)

Biochemische Vereinigung Bern. 20. Februar 1981: Prof. Dr. *F. Oesch* (Pharmakologisches Institut der Universität Mainz), Enzymatische Kontrolle reaktiver Stoffwechselprodukte aromatischer Fremdstoffe. (Um 16.30 Uhr im Hörsaal des medizinisch-chemischen Instituts, Bern.)

Chemische Gesellschaft Fribourg. 20. Januar 1981: Prof. Dr. *H. U. Güdel* (Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern), Spektroskopie an magnetisch gekoppelten Koordinationsverbindungen. - 3. Februar 1981: Prof. Dr. *R. Huber* (Institut für Physikalische Chemie der Universität Zürich), Möglichkeiten zustandsselektiver Chemie. - 12. Februar 1981: Prof. Dr. *J. Sauer* (Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg), Sechsgliedrige Heterocyclen - Edukte für die Synthese heterocyclischer und carbocyclischer Verbindungen: Präparative und mechanistische Probleme. (Jeweils um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg, Pérolles.)
Société Vaudoise des Sciences naturelles. 28. Januar 1981: Prof. Dr. *Richard Ernst* (Laboratorium für Physikalische Chemie, ETHZ), Methods and Applications of Two-dimensional Nuclear Magnetic Resonance. (Um 17.15 Uhr im Auditoire C, Collège propédeutique, Université de Lausanne-Dorigny.)
- 11. Februar 1981: Prof. Dr. *Guy Ourisson* (Institut Le Bel, Université Louis Pasteur, Strasbourg), Pétroles, cailloux, microbes et évolution biochimique des membranes. (Um 17.15 Uhr im Auditoire C, Collège propédeutique, Université de Lausanne-Dorigny.)

Chemische Gesellschaft Zürich. 21. Januar 1981: Prof. Dr. *K. Nakanishi* (Columbia University, New York), Recent Studies on Visual Pigments and Bacteriorhodopsin. - 28. Januar 1981: Prof. Dr. *G. Szeimies* (Institut für organische Chemie, Universität München), Pyramidalisierte Brückenkopfolefine als reaktive Zwischenstufen. - 4. Februar 1981: Prof. Dr. *D. Schwarzenbach* (Institut de Cristallographie, Université de Lausanne), Elektrodichten, Atomladungen und Feldgradienten in einfachen anorganischen Verbindungen. - 11. Februar 1981: Prof. Dr. *K. Kordeusch* (Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe, Technische Universität Graz), Elektrochemische Energieumwandlung - das elektrische Automobil. - 18. Februar 1981: Prof. Dr. *H. Paulsen* (Institut für organische Chemie und Biochemie, Universität Hamburg), Selektive Oligosaccharidsynthese und deren Anwendung zum Aufbau von Determinanten von Blutgruppensubstanzen. (Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal CAB D2 des Chemiealtbaus der ETH, Universitätsstrasse 6, 8092 Zürich.)

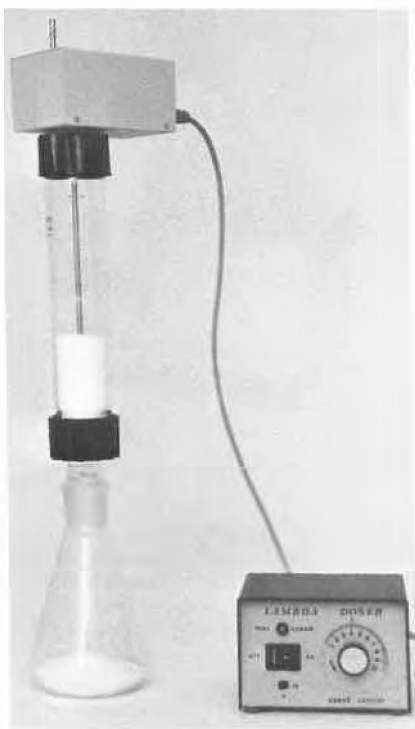
Photographisches Kolloquium Zürich. 22. Januar 1981: Dr. *W. A. Günther* (Zürich), Fernsehgrossprojektion nach dem Einröhren-Dunkelfeld-Prinzip unter Nutzung von Diffraktionsmustern (mit Demonstrationen). - 5. Februar 1981: Dr. *P. Hawkes* (Toulouse), Image Processing and Biology: The Situation in Electronmicroscopy. - 19. Februar 1981: Dr. *L. H. C. Leenders* (Agfa Gevaert, Antwerpen), Verstärkungsprozesse in fotochemischen, nichtkonventionellen Systemen. (Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C3, Clausiusstrasse 26, Zürich.)

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Automatisches Dosiergerät für Feststoffe

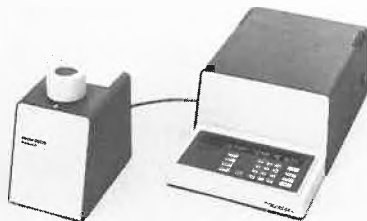
Mit dem «Lambda-Doser» können Feststoffe mit wählbarer Geschwindigkeit dosiert werden. Ein neuentwickeltes, einfaches Fördersystem im Boden des Vorratsbehälters und Antrieb durch einen regelbaren, hochwertigen Schrittmotor ermöglichen ein gleichmässiges, reproduzierbares Fliesen des Dosierguts, auch bei vielen Stoffen mit weniger gutem Fließverhalten.



Die maximale Füllung beträgt 200 ml – entsprechend z.B. 250 g Kochsalz – die dank der elektronischen Kontrolle innerhalb von 10 Minuten bis 24 Stunden dosiert werden können. Die Apparatur ist dicht, so dass unter Schutzgas zudosiert werden kann; der zulässige Überdruck beträgt ca. 1 bar. **Leserdienst 15**

Neues thermoanalytisches Mess- und Auswertesystem

Thermoanalytische Untersuchungen nach den Methoden der DSC (Differential Scan-



ning Calorimetry), TG (Thermogravimetry) und TMA (Thermomechanical Analysis) konnten bislang nur vom erfahrenen, wissenschaftlich arbeitenden Thermoanalytiker erfolgreich betrieben werden. Bereits für den routinemässigen Einsatz im Betriebslabor waren dem Anwender Grenzen gesetzt.

Mit dem Mettler Thermoanalysensystem TA 3000 kommt eine völlig neu konzipierte Geräteserie auf den Markt, deren Aufbau ganz auf den Einsatz im Betriebslabor ausgerichtet ist. Das TA 3000-System ist eine Kombination von Mess- und Auswertesystem; jede Analyse wird vollautomatisch durchgeführt bis zur digitalen Auswertung der Messkurve. Obwohl sich die Geräte im Routinebetrieb durch ihre äusserst einfache Bedienbarkeit auszeichnen, bieten sie dank viel «versteckter Intelligenz» dem wissenschaftlich arbeitenden Thermoanalytiker ein Optimum an Flexibilität. Die Wahl der Versuchsparameter und Auswerteprogramme erfolgt in einem leicht verständlichen Dialogverfahren über eine alphanumerische Anzeige. Der Benutzer kann ungefähr 20 Analysemethoden definieren und – mit einer Nummer versehen – fest speichern. Der TA Processor TC10 bildet für sämtliche Konfigurationen des TA 3000-Systems die Grundeinheit. Angeschlossen werden die verschiedenen Messzellen für DSC, TG und TMA. Im weiteren verfügt der TC10 über eine Datenschnittstelle für den Anschluss eines Printer-Plotters oder eines Computers. Dank einer durchdachten Fehlerdiagnostik sind Bedienungsfehler weitgehend vermeidbar. Bei Fehlmanipulationen oder Fehlfunktionen im Gerät erscheint auf die Anzeige des TC10 eine entsprechende Fehlermeldung.

Besonderes Augenmerk verdient die Messzelle TMA40. Erstmals wurden die Erfahrungen aus dem Bau oberhalbiger Analysenwaagen auf die Konstruktion eines TMA-Gerätes übertragen. Die bisher recht

komplizierte und manuelle Geschick erfordernde Bedienung ist dadurch zur einfachen Routinearbeit geworden.

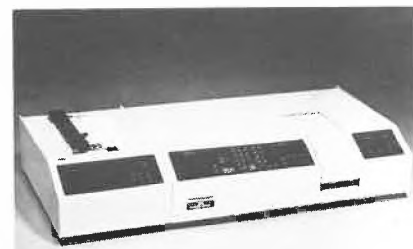
Für die DSC stehen dem Anwender die Messzellen DSC20 (–20 ... 600°C) und DSC30 (–170 ... 600°C) zur Verfügung. Die durchdachte Konstruktion der Tieftemperatur-Messzelle DSC30 ermöglicht ein geregeltes Abkühlen bis –170°C ohne vereiste Rohrleitungen und Ventile. Proben lassen sich bei beliebig tiefen Temperaturen auswechseln, ohne dass die Gefahr einer Kondensation von Wasserdampf aus der Luft besteht, was die Messungen stören könnte.

Thermogravimetrische Analysen mit dem TA 3000-System bestechen durch die aussergewöhnlich hohe Messgenauigkeit. Diese wird ermöglicht durch den Einsatz modernster Mettler Mikrowaagentechnologie. Nicht zuletzt zeichnet sich das Thermoanalysensystem TA 3000 durch die kurze Anlernzeit aus. Der Benutzer kann sich auch im Selbststudium die notwendigen Kenntnisse aneignen. Es stehen ihm dazu eine Reihe von Proben und eine Bedienungsanleitung mit typischen Anwendungsbeispielen zur Verfügung. **Leserdienst 16**

UV/VIS-Zweistrahl-Spektrophotometer 559

Ein neues Gerät der Perkin-Elmer UV/VIS-Produktlinie ist das registrierende Spektrophotometer 559 mit Mikrocomputersteuerung, Doppelmonochromator und eingebautem Flowchart®-Schreiber.

In der UV-Spektroskopie ist bei quantitativen Messungen meist das Streulicht der limitierende Faktor. Das Spektrophotometer 559 hat daher einen Zusatzmonochromator eingebaut, der das Licht «vorzerlegt», bevor es in den Hauptmonochromator gelangt. Diese Anordnung reduziert das Streulicht auf Werte kleiner als 0,003% bei



220 nm; bei 340 und 370 nm liegen die Werte sogar unter 0,001 %.

Der eingebaute Flowchart-Schreiber benutzt ein besonderes Perkin-Elmer-System für Abszissensynchronisation: Die Position der Schreibfeder auf dem Registrierpapier entspricht automatisch immer der angezeigten Wellenlänge. Eine manuelle Justage von Monochromator und Schreiberpapier entfällt, Ideal also für serielles oder überlagertes Registrieren.

Auch die weiteren Eigenschaften des Gerätes weisen das Spektrophotometer 559 als Spitzengerät seiner Klasse aus: Einfache Tastenfeldeingabe der Parameter, erweiterte Untergrundkompensation, zyklisches Registrieren mit freier Wahl des Registrierformats, Wellenlängenprogrammer, automatischer Nullabgleich und Konzentrationseichung, einstellbare spektrale Spaltbreite 0,25; 1; 2; 4 nm, Ordinatenbereich -0,3 E bis 3,0 E, Ordinatendehnung bis 0,001 E Vollausschlag, Integration, vorjustierte Lampen und selbstverständlich auch 1. und 2. Ableitung des Spektrums.

Das Spektrophotometer 559 ist mit dem 'Safe Memory' ausrüstbar, das in der Routinearbeit Einstellfehler vermeidet. Das 'Safe Memory'-Speichersystem ist eine Zusatzleiterplatte mit einem Schreibspeicher (RAM), dessen Inhalte gegen Netzstromausfall gesichert sind. Mit dem 'Safe Memory' können 9 komplette Sätze Arbeitsparameter des 559 abgespeichert werden. Ein Satz Arbeitsparameter enthält sämtliche über das Tastenfeld eingegebenen Befehle für die Geräteeinstellung. Beim Abrufen eines Parameters durch Tastendruck werden die gespeicherten Arbeitsparameter am Gerät automatisch eingestellt, und die gewünschte Analysenart ist arbeitsbereit. Mit dem 'Safe Memory' kann selbst ungeübtes Personal am 559 sofort quantitative Analysen, Spektrenaufzeichnungen oder ähnliches durchführen.

Zum Ausdrucken der Zahlenwerte einer photometrischen Analyse steht der Informate-Drucker zur Verfügung. In Verbindung mit dem 'Safe Memory'-Zubehör kann dieser Drucker auch die Parameterlisten der Geräteeinstellungen ausdrucken. Bei Reihenanalysen ordnet der Drucker eine fortlaufende Probenidentifizierung zu. Der Drucker ist auch mit den Zubehören Auto Sampler, automatischer Küvettenwechsler und mit dem eingebauten Wellenlängenprogrammer des 559 kompatibel.

Leserdienst 17

Hamilton Mikroliter®-Spritzen zu Mikro-Preisen!

Ab sofort sind überall in Europa die Preise für eine Reihe von Mikroliter-Spritzen Hamilton reduziert worden. Aus der Serie 700 sind es die Typen mit einzementierten Kanülen:

75 N Gesamtvolumen	5 μ l
701 N Gesamtvolumen	10 μ l
702 N Gesamtvolumen	25 μ l

705 N Gesamtvolumen 50 μ l

710 N Gesamtvolumen 100 μ l

Hamilton Mikroliterspritzen haben den verdienten Ruf, den höchsten Grad an Genauigkeit und Reproduzierbarkeit erreicht zu haben. In Zahlen ausgedrückt ist dies bei der 700er Serie $\pm 1\%$ des jeweils dosierten Volumens!

Wichtig zu wissen: Im Zuge der Preisreduktion werden selbstverständlich keine der Produktionsstufen oder Qualitätskontrollen reduziert.

Mikroliterspritzen der Serie 700 bleiben *das* weltweit anerkannte Standard-Messinstrument zur Flüssigkeitsdosierung!

Leserdienst 18

Gelman Acro 50, zuverlässiger (überprüfbarer) Sterilbelüftungsfilter aus Teflon

Ein absolut faserfreies, hydrophobes Einmalsterilfiltersystem für Gase und nichtwässrige Flüssigkeiten.

Einsatzgebiete sind die Sterilbelüftung von Reaktoren, Autoklaven, Destillen, Isolatoren, Fermentern, Ansatz- und Lösungskesseln, sowie die Sterilfiltration von Luft, Gasen, Lösungsmitteln und nichtwässrigen Lösungen.



Der Einmalgebrauch der Acro 50 Patrone ist besonders vorteilhaft beim Arbeiten mit radioaktiven, toxischen und infektiösen Materialien. «Cross Contamination» wird vermieden.

Durch Wahl von Polypropylen für das Gehäuse und Teflon für die 0,2 μ m Filtermembran wurde ein leichtes und handliches Sterilfiltersystem verwirklicht, das sich durch hohe chemische Resistenz auszeichnet (7,3 cm Aussendurchmesser und 8,2 cm Länge, inklusiv Schlauchanschlussnippel für Innendurchmesser von 0,6 bis 1,3 cm). Im Vergleich zum konventionellen 47 mm Filter, eingelegt in ein Stahlgehäuse, bietet das Acro 50 mit 19,6 cm² eine Verdoppelung der Filterfläche, der Durchflussleistung und der Standzeit.

Hohe Betriebssicherheit wird erreicht durch die Druckbeständigkeit des Filters (bis 4 bar), Belastbarkeit in beiden Flussrichtungen und durch die leichte Ausführbarkeit des «Bubble point tests» oder des

«Wasserdurchbruchtests», selbst bei betriebsbereit installierten Filtern.

Die einfache Vorrichtung zum Wasserdurchbruchtest (bestehend aus einem Manometer, einem Dreivegehahn und einer 10 ml-Spritze) kann vom Filterhersteller geliefert werden.

Das Acro 50 ist sowohl separat als auch betriebsbereit installiert autoklavierbar. Die Sterilisation erfolgt zweckmäßigerweise bei 121 °C während 20 Minuten, doch sind auch bis zu drei Behandlungszyklen bei 130 °C während 60 Minuten oder Äthylenoxidsterilisation möglich.

Dies wirtschaftlich, sichere und handliche Sterilfiltersystem kann in Packungsgrößen von 12, 18 oder 72 Stück bezogen werden.

Leserdienst 19

Wer ist AVA?

Das neue AVA (= Atomic Vapor Accessory) erleichtert die Bestimmung von Hg, Se, As mit dem Atomabsorptionsspektrometer. Es ist auf den neuesten Stand der Erkenntnisse in der Kaltdampftechnik zugeschnitten.



Das AVA ermöglicht die Vorwahl des Reagenzienvolumens und der Reaktionszeit. Mit der Einknopf-Bedienung wird das Programm ausgelöst: Spülung mit Inertgas, Reagenzienzugabe, Rühren und Transfer des Kaltdampfes in die Küvette.

Bei der Bestimmung von Hydridbildnern wird die Küvette beheizt.

AVA arbeitet mit praktisch jedem AAS-Gerät zusammen.

Leserdienst 20

Distact

Destillationsgerät zur zersetzungsfreien Destillation hochsiedender Mineralölanteile. Der rasante Anstieg der Erdölpreise in den letzten Jahren hat weltweit die Suche nach besseren Ausnutzungsmöglichkeiten der vorhandenen Rohölreserven als Chemiegrundstoff und als Energieträger für Verbrennungskraftmaschinen beflügelt. Die bisher in den Mineralöllabors angewendeten Destillationsmethoden sind nur für die Abtrennung der Anteile mit einem atmo-

sphärischen Siedepunkt kleiner 500°C brauchbar. Damit verbleiben im Rückstand dieser Destillationen wesentliche Anteile, die einer weitergehenden Untersuchung entzogen werden.

Total/CFR und Leybold-Heraeus haben gemeinsam ein neues Destillationsgerät entwickelt, das diese Nachteile beseitigt.

Bei dem Distact-Gerät kommt das Kurzwegdestillationsprinzip zur Anwendung. Dabei wird auf einer beheizten Fläche das Produkt als dünner, ständig bewegter Film ausgebreitet. Der Dampf schlägt sich an einem im kurzen Abstand davor angeordneten Kondensator nieder. Der Druck kann soweit erniedrigt werden, dass auch Anteile mit einem atmosphärischen Siedepunkt von 650°C noch zersetzungsfrei als Destillat gewonnen werden können. Die Verweilzeit des Produktes auf der Verdampferfläche beträgt nur einige Sekunden. Sie ist so kurz, dass der Rückstand sich nicht zersetzt. Damit bleibt die Struktur der Rückstandsanteile erhalten. Der Rückstand steht für weitergehende Untersuchungen zur Verfügung. **Leserdienst 21**

Kontinuierliches Frühwarnsystem gegen giftige Substanzen in Kläranlagen

Toxiguard ist ein automatisches Frühwarnsystem für biologische Klärstufen. Giftige Substanzen, welche die Aktivität der Mikroorganismen hemmen oder im Extremfall diese sogar abtöten können, werden durch Toxiguard frühzeitig angezeigt. Das Gerät bildet im Prinzip eine «Miniaturausgabe» der biologischen Klärstufe. Im biologischen Filter befindet sich eine gleichmäßige Konzentration der Mikroorganismen wie in der zu überwachenden Kläranlage.



Gewissermassen «im Versuch» reagieren die in Toxiguard befindlichen Mikroorganismen auf Giftstoffe in der gleichen Weise wie in der Kläranlage selbst, nur wegen des geringen Volumens sehr viel schneller. **Leserdienst 22**

Registrierende Elektro-Mikrowaage

Die Firma «Cahn Instruments», ein weltweit bekannter Hersteller von Elektro-Mikrowaagen, stellt eine neue, registrierende Mikrowaage vor, das Modell «1000». Ausserordentlich für eine Mikrowaage ist vor allem die hohe Belastbarkeit, können doch beidseitig bis zu 100 g aufgelegt werden. Dank mechanischen und elektronischen Tarierungsmöglichkeiten kann aber auch bei Vollbelastung der empfindlichste Bereich ausgenutzt und somit Gewichtsschwankungen von 0,5 µg (5×10^{-7} g) graphisch festgehalten werden.



Da gravimetrische Versuche oft unter Vakuum oder in kontrollierter Atmosphäre gefahren werden müssen, kann die Wägekammer bis zu 10^{-6} torr evakuiert werden. Natürlich sind auch die Materialien so ausgewählt worden, dass Langzeitentgasung sowie Beschädigung der Waage durch korrosive Gase verhindert werden. Die exponierten Metallteile z.B. sind vergoldet. Typische Anwendungsbeispiele finden sich in der Thermoanalyse, bei Adsorptions- und Desorptionsmessungen aller Art sowie bei magnetischen Suszeptibilitätsmessungen.

Auch bei diesem Modell kann mit der sprichwörtlichen Zuverlässigkeit alle Cahn Waagen gerechnet werden. **Leserdienst 23**

Das neue, inerte Mikroventil HV oder HVP

Hamilton Bonaduz AG gibt bekannt, dass ab sofort ein neues, inertes Ventil, das Hamilton HV-Ventil, erhältlich ist. Es findet Verwendung in Gas- und Flüssigkeitssystemen und ist so konzipiert, dass es den Ansprüchen beim Arbeiten mit kleinen

Volumina von ultrareinen und korrosiven Flüssigkeiten gerecht wird. Das neue Hamilton «Gewindekonzept» gestattet ein leichtes, einfaches Auswechseln von Verbindungsstücken, Anschlüssen und Adaptoren am Ventilkörper. Somit kann der Ventilaufbau jedem spezifischen Wunsch und jeder Verwendungsart im Labor angepasst werden. Insgesamt gibt es 24 verschiedene Montage-Möglichkeiten, nämlich vom einfachen Einwegventil bis hin zu einem komplexen System von Durchflussmöglichkeiten. Aus 5 verschiedenen Eingangsanschlüssen und einer grossen Anzahl von Verbindungsstücken, Anschlüssen und Adaptoren können 180°, 90°, 3-, 4-Weg oder Verteilventile aufgebaut werden. Für die Montage der verschiedenen Anschlüsse werden keine Spezialwerkzeuge benötigt.

Test-Ergebnisse zeigen, dass das HV-Ventil dank seiner inertesten Qualitäten und Dauerhaftigkeit während mehr als einer halben Million Zyklen problemfrei arbeitet und damit die normale Lebensdauer der meisten Instrumente um einiges übersteigt.



Das neue Ventil wiegt nur etwa 28 Gramm und funktioniert bei Raumtemperaturen von -10 bis +100°C und 7 bar Druck. Selbstverständlich kann auch dieses neue Ventil am Hamilton Ventilantrieb angeschlossen und mittels Fernbedienung, oder über Computer angesteuert werden. Der Ventilkörper ist aus Aluminium gefertigt, hat eine Antriebshalterung aus rostfreiem Stahl und darf deshalb bedenkenlos im Zusammenhang mit stark säurehaltigen und basischen, sowie mit den meisten organischen Lösungen verwendet werden. Die Anschlüsse am Ventilkörper sind mit Innengewinde $\frac{1}{4}'' \times 28$ versehen, der Durchflussquerschnitt beträgt ca. 1,5 mm. Auf dieses Gewinde lassen sich eine grosse Anzahl von Anschlüssen, Verbindungen und Adaptoren montieren, sowie auch die meisten Anschlüsse der Cheminert®. Die Verwendung dieses neuen «Gewindekonzepts» macht das HV-Ventil zum Schlüssel des Aufbaues vielgestaltiger Gas- und Flüssigkeitssysteme. **Leserdienst 24**

Stop der Partikelinvasion am Fussboden

Der dauerklebrige Kunststoffbelag von Dycem ist die sicherste, einfachste und wirtschaftlichste Lösung zur Entfernung von Keimen, Partikeln und Schmutz von Schuhsohlen und Rad-Laufflächen. Die Verhinderung der Schmutzübertragung von unreinen in reine Arbeitszonen durch Schuhsohlen und Räder von Ausrüstungsgegenständen ist ein seit vielen Jahren studiertes Problem. Mit Kleb- und Desinfektionsmitteln imprägnierte Staubhaftmatten und -Folien sind vor allem für die Laufflächen von Rädern und Rollen zu wenig bis gar nicht wirksam. Ausserdem sind die jährlichen Betriebskosten solcher Anordnungen sehr hoch.



In einer kürzlich publizierten, umfassenden wissenschaftlichen Studie hat sich von allen geprüften Produkten der Dycem Partikel-Stop Belag als wirksamstes und weitaus wirtschaftlichstes Erzeugnis erwiesen. Weitere Vorteile sind die gute Kontrollmöglichkeit des Verschmutzungsgrades, die einfache und meist nur in grösseren Intervallen erforderliche, standardisierbare Reaktivierungs-Reinigung, die rahmenlose Verlegbarkeit und die garantierte, sehr lange Lebensdauer.

Dycem Partikel-Stop enthält keine Kleb- und Desinfektionsmittel. Die 7 mm starke Qualität ist für den Normaleinsatz und die 13 mm starke für hohe Belastungen durch schwere Geräte auf selbst schmalen Rädern oder Rollen geeignet. Es tritt kein klebrig-

keitsbedingtes Rucken oder Haften der Räder, sowie keine Beschädigung des Belages auf.

Dycem Partikel-Stop wird unter anderem in folgenden Bereichen bereits erfolgreich eingesetzt: Krankenhaus, Pharma-Industrie, Elektronik, Optik, Feinmechanik, Nukleartechnik, Lebensmittel-Industrie usw. **Leserdienst 25**

Fristam-Kapselpumpe der Baureihe FKF

Als «Kapselpumpen mit neuem Gesicht» präsentierte man die weiterentwickelten Kreiskolbenpumpen der Baureihe FKF bzw. FKFN.

Es handelt sich um eine Weiterentwicklung der bekannten FK-Verdrängerpumpen, wobei auch bei den Pumpen der Baureihe FKF und FKFN das Prinzip der rotierenden Verdränger mit den grossflächigen Dichtungen der Verdränger beibehalten wurde. – Dies garantiert auch für die neuen Pumpen eine grosse Saughöhe und einen guten Wirkungsgrad, auch unter extremen Bedingungen.



Alle mit dem Fördergut in Berührung kommenden Teile sind aus Edelstahl rostfrei gefertigt; insgesamt gesehen handelt es sich um Pumpen in hygienischer Bauart, die sehr leicht geöffnet werden können.

Durch Rationalisierung des Zusammenbaus und durch die Konstruktion eines neuen Getriebekastens ist es möglich, diese bewährte Qualität zu teilweise erheblich günstigeren Preisen anzubieten.

Die Konstruktion ermöglicht es auch, horizontale und vertikale Anschlüsse ohne irgendeine Änderung und somit ohne Mehrpreis vorzusehen.

Dort, wo das Einsatzgebiet für normale Kreiselpumpen aufhört, beginnt praktisch der Einsatz dieser Pumpen, die zur schonenden Förderung viskoser und hochviskoser Produkte ideal sind.

Die Förderrichtung dieser Pumpen ist übrigens umkehrbar, darüber hinaus können die Pumpen mit Heiz- oder Kühlmantel geliefert werden, und es stehen für Spezialfälle eine ganze Reihe von Sonderausführungen zur Verfügung.

Der Leistungsbereich der Fristam-Kapselpumpen (Kreiskolbenpumpen) geht bis max. 50 cbm/h bei einer maximalen druckseitigen Belastung von 20 bar.

Leserdienst 26

Neue Firmenschriften

Neue Tenside-Rahmenrezepturen für die Kosmetik und Pharmazie

Mit den auf den neuesten Stand gebrachten Tenside-Rahmenrezepturen der Th. Goldschmidt AG werden die bisherigen Rezepturen abgelöst. Um den internationalen Anforderungen der Kosmetik und Pharmazie gerecht zu werden, hat Goldschmidt in 18 Gruppen die erweiterten Rezepturempfehlungen in englischer Sprache zusammengestellt.

Auf 32 Seiten werden die verschiedenen Anwendungsgruppen behandelt; von Shampoos über Lotions und Cremes aller Art bis hin zu Badepräparaten.

Neben einem Lieferanten-Nachweis erscheinen die CTFA-Nomenklatur sowie die FDA-Registrierungs-Nummern.

Leserdienst 27

Die chemische Industrie der Schweiz und ihre Nebenprodukte

Band II, Produkten- und Hersteller-Verzeichnis, 18. Neuauflage 1981, gebunden, 444 Seiten, Preis Fr. 70.–. *Herausgeber:* Verlag für Wirtschaftsliteratur GmbH, Birmensdorferstrasse 421, CH-8055 Zürich. Im bekannten Fachverlag für zuverlässige Informationswerke ist soeben die Neuauflage dieses für die Branche einzigartigen Nachschlagewerkes erschienen. Man kann füglich sagen, dass hier eine Datenbank in Buchform geschaffen wurde, die dem Benutzer jede auch nur denkbare Auskunft gibt. In 18 fachlich aufgeteilten Abteilungen werden die Hersteller von über 2000 chemischen Spezialitäten aufgezeigt einschliesslich separates Firmen-Register aller Betriebe mit Telefon- und Telex-Nummern (193 Seiten).

Es folgt auf 120 Seiten die firmenkundliche Darstellung der rund 670 Händler, Importeure, Grossisten, Vertreter, Consulting-Firmen mit allen wissenswerten Angaben einschliesslich des Verzeichnisses «Wer vertritt Wen in der Schweiz?».

Anschliessend auf den grünen Seiten: *Cross-Index* in deutsch, französisch und englisch, der auch für fremdsprachige das sofortige Auffinden dank Code-Ziffern aller in der Schweiz hergestellten Produkte ermöglicht. Und als Anhang das «Alphabetische Suchregister für Apparate, Maschinen und Einrichtungen der chemischen Verfahrenstechnik» mit ebenfalls separaten Firmenregister aller eingetragenen Unternehmen und Angabe von Telefon- und Telexanschlüssen (103 Seiten).

Angenehm fällt auf, dass der Textteil nicht durch Anzeigen unterbrochen ist. Eine Anzeigenplantage nach bekannten Mustern wurde nicht geschaffen, vielmehr legt der Herausgeber grössten Wert auf neutrale und vollständige Information. Die Anschaffung dieser wertvollen Publikation kann jedem in der Branche tätigen Fachmann empfohlen werden. **Leserdienst 28**

Sofortbildfotografie 1947–1980

Sonderdruck aus «Photographie» 9/80 von *Jürg H. Meyer*. 16 Seiten mit über 50 Farb-illustrationen. Gratisbezug bei Polaroid AG, 8037 Zürich

Der bekannte Fachjournalist *Jürg H. Meyer* befasst sich in dieser Broschüre ausführlich mit den «Bildern, die sich selbst entwickeln». Auf leichtverständliche Art beschreibt er die Entwicklungsstufen eines

vielfältigen Systems – von der Vorstellung des ersten sepiafarbigen Sofortbildes durch *Edwin H. Land* im Jahre 1947 bis zur diesjährigen Markteinführung des superschnellen SX-70 Supercolor mit entscheidend verbesserter Farbqualität. Das Kapitel «Knippen – ziehen – warten – trennen» ist dem Trennbildverfahren gewidmet, das im professionellen Bereich eine nicht mehr wegzudenkende Rolle spielt – sei es für Probeaufnahmen, Sofort-Passbilder, grossformatige Portraits oder Sachaufnahmen für verschiedenste Zwecke. Unter dem Titel «SX-70: Der Film mit eingebauter Dunkelkammer» befasst sich der Autor eingehend mit der heute weltweit «schnellsten und problemlosesten Art, ein lebensnahes, farbiges Bild zu erzeugen». Dabei wird auch mit dem längst überholten Vorurteil «Man kann ja keine Kopien davon machen!» aufgeräumt, indem das preiswerte Bild-vom-

Bild-Verfahren vorgestellt wird. Sehr gut veranschaulicht wird die Funktionsweise der SX-70 Spiegelreflexkamera und der Sonar AutoFocus Ultraschall-Schärfeautomatik, die Meyer als weitaus universellstes und leistungsfähigstes Selbstfokussier-System bezeichnet.

Im letzten Kapitel wird der Schritt zum «lebenden» Sofortbild nachvollzogen, die Entwicklung des Polavision Sofortfilm-Systems, das heute in verschiedenen Varianten für den Amateurbereich und professionelle sowie sportliche Anwendungsgebiete angeboten wird.

Das eigentliche Schlusswort dagegen überlässt der Autor dem Sofortbild-Erfinder und Polaroid-Firmengründer *Dr. Land*, der in einem kurzen Essay über «Kreativität und Erfindergeist» dem Leser ein Stück «Polaroid-Philosophie» vermittelt.

Leserdienst 29

Chemie Wirtschaft

Ilmac 81 mit präzis definierter Thematik

Bereits recht weit fortgeschritten sind die Vorbereitungen zur 8. Internationalen Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie, Ilmac 81, die vom 29. September bis 2. Oktober 1981 in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel stattfinden wird. Diese vom Schweiz. Chemikerverband veranstaltete Fachmesse wird vom 6. Schweiz. Treffen für Chemie, welches die Themen «Biotechnologie», «Thermoanalyse» sowie «Qualitätssicherung und Produkthaftung» behandelt, begleitet sein. Zusätzlich wird im Rahmen der Ilmac 81 die Jahrestagung der Schweiz. Gesellschaft für Automatik durchgeführt, und das Schweiz. Komitee für Chemie plant ein Roundtable-Gespräch zum Thema «Fallstudien aus der Forschung».

Diese Fülle von Begleitveranstaltungen und das umfassende Angebot der erwarteten, über 300 Aussteller machen die Ilmac 81 zum wichtigen Treffpunkt für die Fachleute aus Forschung, Entwicklung und Praxis, für Führungskräfte der chemischen Industrie, für Vertreter von Forschungsinstituten und Fachschulen sowie für alle technologisch und chemisch Interessierten. Die Qualität dieser Fachmesse beruht auf ihrer hochspezialisierten Ausrichtung auf die präzis definierte Thematik, die – unterteilt in zehn klar gegliederte Fachgebiete – zielgerichtet auf die Bedürfnisse der Branche zugeschnitten ist.

1. Laboratoriumstechnik – allgemein
2. Laboratoriumstechnik – Messtechnik
3. Laboratoriumstechnik – Isotopen- und Radiumchemie
4. Chemische Verfahrenstechnik
5. Mess-, Regel- und Automationstechnik
6. Biotechnologie

7. Labortierhaltung
8. Unfall- und Betriebsschutz
9. Information
10. Dienstleistungen, Organisation

Die Bedeutung dieser alle drei Jahre stattfindenden Fachmesse liegt nicht zuletzt auch in der weltweiten Ausstrahlung begründet, die Basel als europäische Chemie-Metropole geniesst.

Nähere Auskünfte erteilt das Sekretariat Ilmac, c/o Schweizer Mustermesse, Postfach, CH-4021 Basel, Tel.: 061/26 20 20, Telex: 62 685 fairs ch.

Wechsel im Vorstand des Fonds der Chemischen Industrie der Bundesrepublik Deutschland

Professor *Dr. Jan Thesing*, Darmstadt, wird zum Jahreswechsel 1980/81 Professor *Dr. Klaus Weissermel* als Vorsitzenden des Engeren Kuratoriums des Fonds der Chemischen Industrie ablösen. Dieser Wechsel wurde anlässlich einer Veranstaltung aus Anlass des 30-jährigen Bestehens des Fonds in Düsseldorf bekanntgegeben.

Professor Thesing ist persönlich haftender Gesellschafter und stellvertretender Vorsitzender der E. Merck, Darmstadt, und für Forschung, Entwicklung und Produktion im Geschäftsbereich Pharma des Unternehmens verantwortlich. Professor Weissermel, der das Amt des Vorsitzenden seit 1973 innehat und auch weiterhin dem Engeren Kuratorium des Fonds angehören wird, ist Mitglied des Vorstandes und Leiter der Forschung der Hoechst AG Frankfurt am Main.

Der Fonds der Chemischen Industrie wurde 1950 mit dem Ziel gegründet, den Wiederaufbau von Forschung und Lehre an den deutschen Hochschulen zu fördern. Dar- aus hat sich ein breites Spektrum von Auf-

gaben entwickelt, das von Stellungnahmen zu bildungs- und forschungspolitischen Problemen über statistische Erhebungen bis zur Förderung des Chemieunterrichts an den Schulen reicht. *VCI*

Der Chemie-Aussenhandel in den ersten 3 Quartalen 1980: Weiterhin Expansion in beide Richtungen

Sowohl die Importe als auch die Exporte der schweizerischen chemischen Industrie hatten in den ersten 9 Monaten des laufenden Jahres eine starke Zunahme zu verzeichnen. Diese Tendenz war bereits am 1. Semester 1980 zu verzeichnen (vgl. Infochemie Nr. 8/13. August 1980), jedoch ist gegenüber jenen Zuwachsraten eine leichte Abflachung festzustellen. Im Vergleich zur entsprechenden Vorjahresperiode ist in den ersten 3 Quartalen 1980 eine verstärkte Expansion zu verzeichnen. Während die Exporte 1979 (Januar bis September) um 4,0% zugenommen hatten, betrug die entsprechende Zunahme für 1980 7,9%. Bei den Importen steht einer Zuwachsrate von 20,0% für 1979, eine Erhöhung um 23,5% für die ersten 9 Monate 1980 gegenüber. In absoluten Zahlen erreichten die Chemie-Exporte 7134,9 Mio. Fr., während sich die Importe im Sektor Chemie auf 4771,1 Mio. Fr. beliefen. Der traditionelle Aktivsaldo des Chemie-Aussenhandels ist damit in den ersten 3 Quartalen 1980 um 14,1% auf 2363,8 Mio. Fr. (1979: 2752,0 Mio. Fr.) zurückgegangen.

Eine ähnliche Tendenz charakterisiert auch die gesamtwirtschaftlichen Aussenhandlungsergebnisse; bei den Importen war eine Erhöhung um 29,3% auf 45,4 Mrd. Fr. festzustellen, während die Exporte um 14,2% auf 36,3 Mrd. Fr. zunahm. Der gesamtschweizerische Passivsaldo betrug damit

für die ersten 3 Quartale 1980 9052,1 Mio. Franken.

Exporte: + 7,9%

Im Verlaufe der ersten 9 Monate 1980 verzeichneten beinahe alle Produktgruppen – vor allem die umsatzstarken – mehr oder weniger bedeutende Zuwachsraten. Bei der umsatzstärksten Gruppe, den Pharmazeutika, konnte eine Erhöhung von 6,9% auf 2808,1 Mio. Fr. erreicht werden (Zuwachsrate für die entsprechende Vorjahresperiode: 0,7%). Starke Zunahmen wiesen ferner auch die Kosmetika und Parfümerien (+ 20,5% auf 112,7 Mio. Fr.), die umgeformten Kunststoffe (+ 16,0% auf 378,0 Mio. Fr., ohne Halbzeuge) und die Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel (+ 14,4% auf 399,1 Mio. Fr.) auf. Innerhalb der Position «Andere chemische Erzeugnisse», die insgesamt um 11,5% anstieg, konnten vor allem bei folgenden Gruppen Erhöhungen festgestellt werden: Fotochemische Erzeugnisse (+ 65,4% auf 152,0 Mio. Fr.), Anorganika (+ 32,8% auf 185,8 Mio. Fr.), Gerbstoffe, Lacke, Farben und Kitte (+ 17,1% auf 141,0 Mio. Fr.), Reinigungsmittel (+ 15,7% auf 145,5 Mio. Fr.) sowie Hilfsmittel und andere Chemikalien (+ 14,7% auf 176,5 Mio. Fr.). Abgesehen von den Farbstoffen (- 2,2% auf 943,8 Mio. Fr.) wiesen lediglich anteilmässig wenig bedeutende Sparten eine negative Entwicklung auf: Düngemittel (- 7,1% auf 7,4 Mio. Fr.), Sprengstoffe und pyrotechnische Waren (- 4,2% auf 30,4 Mio. Fr.).

Importe: + 23,5%

Mit Ausnahme der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel (- 3,1% auf 53,8 Mio. Fr.) wiesen alle Produktgruppen eine positive Entwicklung auf. Überdurchschnittliche Zuwachsraten verzeichneten insbesondere die Sprengstoffe und pyrotechnischen Waren (+ 50,8% auf 17,7 Mio. Fr.), die Hilfsmittel und anderen Chemikalien (+ 35,4% auf 223,1 Mio. Fr.) sowie die fotochemischen Erzeugnisse (+ 37,8% auf 223,5 Mio. Fr.).

IC

Einer der wichtigsten Kunststoffe hat «Geburtstag»

Im November 1930, also vor nunmehr 50 Jahren, ging die erste Anlage für die industrielle Herstellung von Polystyrol in Betrieb. Schauplatz dieses Ereignisses war das Werk Ludwigshafen der BASF, das damit zum Ausgangspunkt der modernen Kunststoffindustrie wurde: Am Beispiel des Polystyrols wurden nicht nur die wissenschaftlichen Grundlagen für die Chemie und die Physik der Kunststoffe entwickelt, sondern auch die wichtigsten Verfahren, nach denen die synthetischen Werkstoffe verarbeitet werden.

Die Styrolpolymerisate – das sind Polystyrol und andere Kunststoffe, die auf dem Ausgangsstoff Styrol basieren – spielen in der Kunststoffindustrie auch heute noch

eine beachtliche Rolle. Mit einem Produktionsvolumen, das 1979 allein in der westlichen Welt rund 6,5 Millionen Tonnen erreichte, liegt diese Kunststoffgruppe hinter den Polyolefinen und dem Polyvinylchlorid (PVC) an dritter Stelle.

In der Reihe der Polystyrol-Produzenten nimmt die BASF nach wie vor eine führende Position ein. Nachdem die erste Anlage eine jährliche Kapazität von etwa 60 Tonnen hatte, verfügt die BASF heute an ihren Produktionsstandorten Ludwigshafen, Antwerpen und Tarragona über Polystyrol-Kapazitäten von rund 570000 Tonnen. Damit liegt das Unternehmen an der Spitze in Westeuropa und an zweiter Stelle in der Welt. Der Umsatz, den die BASF im vergangenen Jahr mit ihren Styrolpolymerisaten erzielte, betrug etwa 1,7 Mia. DM. Der Erfolg der Styrolpolymerisate ist in ihrer überaus vielseitigen Verwendbarkeit begründet. Aus Styrolpolymerisaten werden insbesondere Verpackungen hergestellt; mit einem Anteil von 43% liegt der Verpackungssektor an der Spitze der Anwendungsgebiete. Haushaltsgeräte sind mit 15% beteiligt, Elektrogeräte mit 9%, Kühlmöbel mit 8%, Spielwaren und Möbel mit je 5%, Ausstattungs- und Funktionsteile für Automobile mit 2%.

Ebenso vielfältig wie die Verwendbarkeit ist das Spektrum der Eigenschaften dieser Kunststoffgruppe. Styrolpolymerisate lassen sich rationell und wirtschaftlich verarbeiten, sie sind beliebig einfärbbar, korrosionsbeständig und leicht. Darüber hin-

aus gibt es mittlerweile Typen, die aufgrund besonderer Eigenschaften – wie beispielsweise aussergewöhnliche Zähigkeit, Witterungsbeständigkeit oder Schwerentflammbarkeit – zu den Spezialkunststoffen zu zählen sind. Eine Sonderstellung nimmt auch das aufschäumbare Polystyrol ein, das von der BASF erfunden und zu Beginn der fünfziger Jahre unter dem Markennamen Styropor® erstmals auf den Markt gebracht wurde. Die daraus hergestellten Schaumstoffe werden vor allem für die energiesparende Wärmedämmung von Gebäuden und für die sichere Verpackung bruchempfindlicher Erzeugnisse verwendet.

Wechsel in der Geschäftsleitung bei Perkin-Elmer

Perkin-Elmer teilt mit, dass Herr *Peter R. Ponetz* zum European Territorial Manager der Perkin-Elmer Verkaufs- und Service-Organisation befördert wurde und am 1. August die Direktion der Schweizer Tochtergesellschaft seinem Nachfolger, Herrn *Philippe C. Biedermann*, übergeben hat. Herr Ponetz ist seit 1962 für die Perkin-Elmer-Gruppe tätig und wirkte seit 1969 als ihr Direktor. Die feste Verankerung der Gesellschaft und ihrer Produkte in der Schweiz und in den von dort aus bedienten Ländern ist vor allem ihm zu verdanken. Herr Biedermann steht seit über acht Jahren in den Diensten von Perkin-Elmer und ist als ehemaliger Leiter der Administration mit dem Geschäftsbetrieb bestens vertraut.

Beschäftigungsindex der chemischen Industrie: geringere Zunahme als Globalindex im 2. Quartal 1980, aber Stabilität in den Rezessionsjahren

Das Bundesamt für Industrie, Gewerbe und Arbeit führt vierteljährlich Erhebungen über die Beschäftigungslage in verschiedenen Wirtschaftssektoren durch. Im 2. Quartal 1980 wurden von dieser Umfrage insgesamt 29475 Betriebe erfasst, die am Quartalsende 1607091 Personen beschäftigten. 69,3% der in der Erhebung berücksichtigten Arbeitskräfte waren Männer, 30,7% Frauen.

Im 2. Quartal 1980 stieg der globale Beschäftigungsindex gegenüber dem Vorquartal um 4,2% an und erreichte den seit 1975 noch nie erreichten Stand von 100,8 Punkten (3. Quartal 1975 = 100).

In der chemischen Industrie ist der Beschäftigungsindex im 2. Quartal 1980 gegenüber dem Vorquartal lediglich um 0,8% angestiegen. Diese Zuwachsrate liegt deut-

lich unter dem Durchschnitt aller erfassten Sektoren (+ 4,2%). Eine ähnliche Tendenz charakterisiert auch die Entwicklung gegenüber dem entsprechenden Vorjahresquartal. Während beim Total aller Beschäftigten eine Zuwachsrate von 2,2% zu verzeichnen war, ist der Beschäftigungsindex der Chemie in dieser Zeit nur um 1,3% angestiegen. Zu erwähnen ist jedoch, dass die Beschäftigungslage in der Chemie während des Konjunkturrückganges bedeutend stabiler geblieben ist als in der Gesamtwirtschaft. In der Zeitspanne 1974/78 verzeichnete man gesamtwirtschaftlich gesehen einen Beschäftigungsrückgang von 11,8%, während die entsprechende Abnahme im Sektor Chemie lediglich 6,9% betrug.

Index der Beschäftigten:	1979				1980	
	1. Q.	2. Q.	3. Q.	4. Q.	1. Q.	2. Q.
Gesamtwirtschaft	95,2	98,6	98,9	98,1	96,7	100,8
Chemie	94,9	95,5	95,6	95,7	95,9	96,7

Basis: 3. Quartal 1975 = 100

Forschung, Wissenschaft

The Multinuclear NMR Approach. Contributions to the Chemistry of Platinum *

Paul S. Pregosin

Laboratorium für Anorganische Chemie,
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 6
CH-8092 Zürich

Abstract

Applications of heavy atom nuclear magnetic resonance to problems in the chemistry of platinum are presented.

The direct observation of the metal resonance is shown to be both technically feasible and scientifically valuable, often providing a unique picture of the solution chemistry. The question of linkage isomerism in platinum thiocyanate chemistry, a seemingly simple problem, is revealed to be rather complex, whereas investigating the interaction of tin(II) dichloride with platinum (II), a somewhat complicated area, can be made much simpler. The surprisingly large one-bond coupling constant ($> 30,000$ Hz) between tin and platinum is just one of a number spectroscopic curiosities associated with heavy metal NMR.

1. Introduction

The last ten years have seen nuclear magnetic resonance (NMR) attain a prominent position in the spectroscopic armament of the practicing chemist. The literature for nuclei such as ^{13}C , ^{15}N and ^{31}P has become so abundant, that these measurements are now considered as routine. Although all branches of chemistry have profited from this method, transition metal chemists have only recently begun to harvest benefits. This delay arose from the successes achieved by other forms of spectroscopy in handling the problems of metal electronic structure, combined with the limited capabilities of the earliest spectrometers. In a way this was an unfortunate situation as the NMR spectroscopy of metals and ligands stems from the first days of magnetic resonance and is rich in variety and challenge. More than 30 years ago Proctor and Yu [1] were able to observe signals for ^{55}Mn in LiMnO_4 , ^{59}Co in $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ and the two nitrogen resonances of NH_4NO_3 [2]¹. We know today that the chemical shifts of the heavier nuclei are extremely sensitive to small structural changes and often provide the most direct method of obtaining vital structural information. Why, then, are

studies of metals not a prominent feature of NMR? The answer lies in the poor receptivity of these nuclei. Not every nucleus is readily measured, especially in dilute solution, and inorganic molecules can be quite sparingly soluble. To some extent this problem has been alleviated by the commercial accessibility of NMR instrumentation based on superconducting magnets. These systems afford much improved signal-to-noise ratios and are multinuclear in that they can be based on a computer controlled frequency synthesizer. In some spectrometers nucleus change requires only a few teletype instructions. This has led to a renewed interest in heavy metal NMR and, although I will draw examples primarily from the chemistry of platinum, it is worthwhile reviewing the key points involved in measuring metals and other heavy atoms.

2. Sensitivity and Relaxation

A glance through the Periodic Table shows us that, ^7Li , ^{23}Na , ^{43}Ca , ^{51}V , ^{183}W , ^{57}Fe , ^{103}Rh , ^{195}Pt , ^{109}Ag , ^{199}Hg , ^{205}Tl , ^{119}Sn , ^{77}Se – just to mention a few – are all possible candidates for NMR, and *have been measured* [3].

The factors which are important are: a) the size of the nuclear magnetic moment b) natural abundance and c) the nuclear relaxation properties in the form of their spin-lattice, T_1 , and spin-spin, T_2 , relaxation times. A nucleus such as ^{31}P with a relatively large magnetic moment (relative sensitivity = 6.6×10^{-2} vs ^1H) and favorable natural abundance (100%) is "easy" and has attracted the attention of biochemists working with dilute solutions of phosphates [4], whereas ^{57}Fe , with a much smaller magnetic moment (relative sensitivity = 3.4×10^{-5}) and 2.2% abundance is still something of a problem². For ^{59}Co neither sensitivity (0.28) nor abundance (100%) pose a problem; however, this nucleus possesses an electric quadrupole moment ($I = 7/2$) and consequently relaxes so quickly that line

* Lecture given at the fall meeting of the Swiss Chemical Society, October 17, 1980 in Bern, in response to the Werner-Preis received previously by the author (see CHIMIA 34 [1980] 254).

¹ In 1950 the observation of *two* ^{14}N resonances for NH_4NO_3 was "surprising", as chemical shift phenomena were in their infancy.

² The prospect for the future seems brighter, see von Philipsborn and Schwenk 1981.

widths are often in excess of 1 KHz. Nevertheless, one can obtain valuable structural information from the investigation of quadrupolar nuclei and the spectroscopy of ^{59}Co [5], ^{51}V [6] and ^{95}Mo [7], amongst others, seems to be experiencing a rejuvenation.

^{195}Pt , $I = 1/2$, is certainly to be considered favorably. At 9.9×10^{-3} , the sensitivity is similar to that of ^{13}C and in combination with its 33.7% natural abundance, the outlook is bright; however, although T_1 is favorable [8, 9], T_2 can be troublesome.

Complexes with coordinated ligand atoms possessing relatively large electric quadrupole moments, e.g. ^{14}N and ^{75}As , frequently afford very broad ^{195}Pt resonances. For example: the width at half height, $\nu_{1/2}$, for *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(n\text{-hexylamine})]$ is 240 Hz; whereas $\nu_{1/2}$ for *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(n\text{-hexylamine-}^{15}\text{N})]$, enriched to > 95% in ^{15}N , is only 10 Hz. Occasionally, the ^{195}Pt spectrum will show fine structure due to the coupling of the quadrupolar nucleus, as in Fig. 1; however, this is the exception and not the rule.

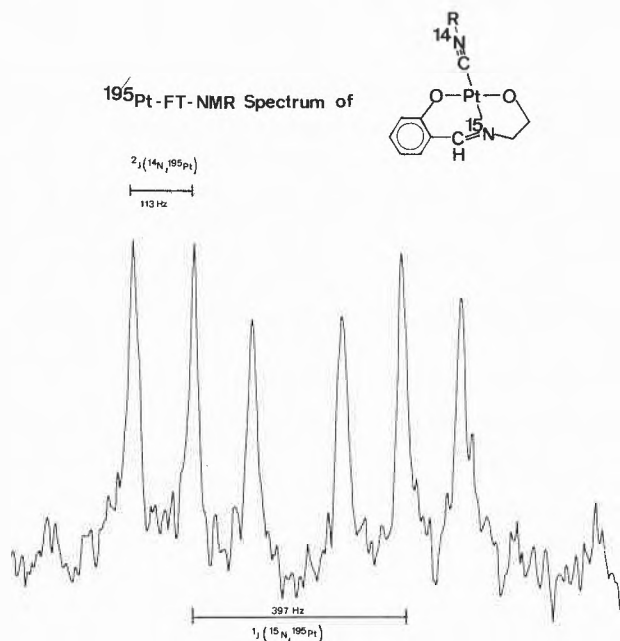


Fig. 1: ^{195}Pt NMR spectrum showing coupling of the platinum to both ^{15}N ($1J(^{195}\text{Pt}, ^{15}\text{N}) = 397$ Hz) and ^{14}N ($2J(^{195}\text{Pt}, ^{14}\text{N}) = 113$ Hz). The spectrum is ^1H decoupled.

A T_2 problem of this kind can often be overcome by a judicious choice of solvent and sample temperature [10] so that, generally speaking, the direct observation of ^{195}Pt resonances presents no insurmountable problems. The scheme shows a listing of those nuclei which may be thought of as readily measurable and a few which are likely to prove more difficult.

3. Applications in Platinum Chemistry

The primary advantages offered by heavy atom NMR are a) chemical shift sensitivity and b) relative spectral simplicity, with the former most pronounced for metals.

Scheme 1: Statistics for Selected * $I = 1/2$ Nuclei

Nucleus	Natural Abundance %	Relative Sensitivity (to ^1H)
<i>A. Readily Observable</i>		
^{13}C	1.1	1.59×10^{-2}
^{29}Si	4.7	7.84×10^{-3}
^{77}Se	7.5	6.93×10^{-3}
^{109}Ag	48.7	1.01×10^{-4}
^{113}Cd	12.3	1.09×10^{-2}
^{119}Sn	8.7	5.18×10^{-2}
^{125}Te	7.0	3.16×10^{-2}
^{129}Xe	26.2	2.12×10^{-2}
^{195}Pt	33.7	9.94×10^{-3}
^{199}Hg	16.9	5.67×10^{-3}
^{207}Pb	21.1	9.13×10^{-3}
<i>B. More Difficult</i>		
^{15}N	0.4	1.04×10^{-3}
^{57}Fe	2.2	3.38×10^{-5}
^{103}Rh	100.0	3.12×10^{-5}
^{183}W	14.3	6.98×10^{-5}

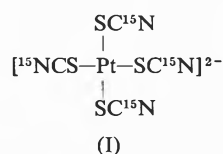
* A number of easily measured candidates have been omitted, e.g. ^{19}F , ^{31}P , ^{205}Tl

For ^{195}Pt we know that substitution of one halogen for another changes $\delta^{195}\text{Pt}$ by hundreds and sometimes thousands of ppm, and it seems to be generally the case that the heavier "softer" ligands shift the platinum signal to higher field, relative to the "harder" ligands which appear higher in the Periodic Table. Although there is no completely satisfactory theoretical support for this observation, it is a useful empiricism and is nicely illustrated by considering the question of linkage isomerism in some thiocyanate complexes of platinum (II).

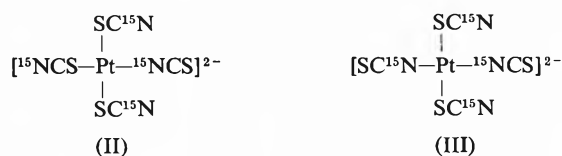
a) Linkage Isomerism

The CNS^- ligand can coordinate to a transition metal via either nitrogen or sulfur, i.e., $\text{M}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ or $\text{M}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$. If we look at the platinum chemical shift data for the model complexes *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NMe}_3)_2]$, $\delta = -1886$ and *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2]$, $\delta = -3424$, [13] we observe a difference, $\Delta\delta$, of 1538 ppm, with the sulfur complex at higher field (lower frequency).

These few data suggest that it should be possible to identify different linkage isomers through their ^{195}Pt resonance positions. Consider the case of the $\text{Pt}(\text{CNS})_4^{2-}$ ion³, where it is known [14] that, in the solid state, all four ligands are sulfur bound and that the molecule has structure I.



³ Writing the thiocyanate ion as CNS^- is intended to imply uncertainty as to the mode of coordinate; whereas NCS^- or SCN^- should be interpreted as nitrogen or sulfur coordination, respectively.



Indeed, the ^{195}Pt NMR spectrum of I enriched with >95 atom % ^{15}N shows a pentet at $\delta = -3961^4$, due to four equivalent three-bond platinum-nitrogen coupling constants, in keeping with this expectation. If the solution is permitted to age⁵ however, new signals appear, at $\delta = -3431$ and -2805 (see Fig.2) which are suggestive of structures such as II and III. The ^{15}N multiplicity is helpful in that $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{15}\text{N})$, at 491–617 Hz, $\gg ^3J(^{195}\text{Pt}, ^{15}\text{N})$ at <20 Hz, thereby allowing the immediate recognition of directly bound nitrogen [15].

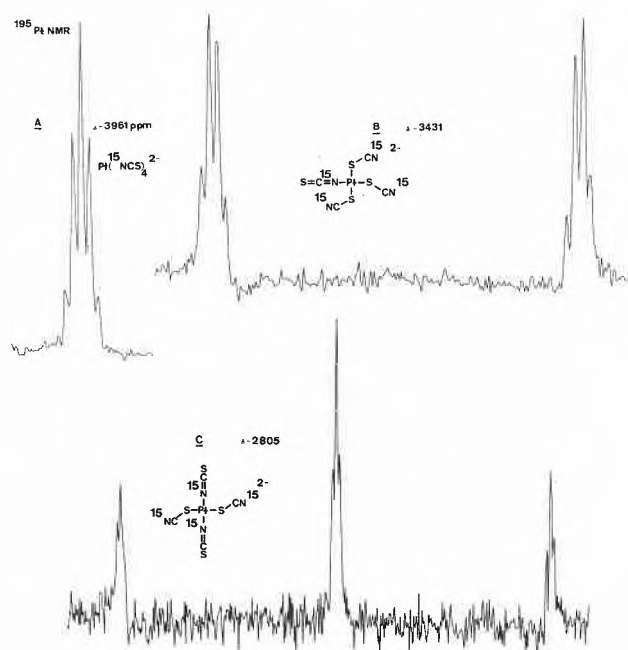


Fig. 2: ^{195}Pt NMR spectrum of $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{C}^{15}\text{NS})_4]$ in CD_2Cl_2 . There are resonances at -3961 , I, -3431 , II and -2805 ppm, III. The further splitting is due to $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{15}\text{N})$ and $^3J(^{195}\text{Pt}, ^{15}\text{N})$.

Even without these data, the metal chemical shift is revealing. Inversion of a single SCN is accompanied by a low field shift in $\delta^{195}\text{Pt}$ of >500 ppm, which is just what we expect when nitrogen “substitutes” sulfur. A second inversion produces a similar change, so that the metal chemical shift is, indeed, useful.

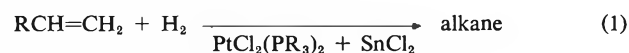
The introduction of nitrogen-15 enriched SCN⁻ serves our purpose in several ways. It helps to answer the specific question concerning the $\text{Pt}(\text{CNS})_4^{2-}$ ion, *via* platinum-nitrogen coupling constants and, in com-

bination with further measurements allows us to establish an empirical tool based on *nitrogen-15* chemical shift values. We have been able to confirm [15] that the nitrogen chemical shift is a more general probe for SCN bonding, with N-coordinated CNS differing from the S-coordinated isomer by 80 ppm or more. This is an important feature if the metal chemical shift is not readily available, e.g., $\delta^{15}\text{N}$ for $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ is 214.5 ppm; whereas $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ has $\delta^{15}\text{N}$ equal to 131.1 ppm. As complexation of nitrogen to transition metals often induces substantial high field shifts of the nitrogen resonance [15], these data allow us to assign sulfur coordination to mercury and nitrogen coordination to Zn in these binary complexes. Clearly, whether it is the metal itself, or the directly coordinated ligand atom, heavy atom NMR has something to offer.

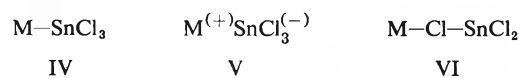
b) Platinum-Tin Chemistry

Metal-metal bonds in transition metal complexes are attracting increasing interest in academic circles. In the case of platinum coordinated to tin there is also an industrial interest as platinum complexes of tertiary phosphines combine with tin(II) dichloride to provide active hydrogenation [16] and hydroformylation [17] catalysts.

Since catalytic reactions often involve labile intermediates which are not easily isolated, heavy metal NMR, and ^{119}Sn , $I = 1/2$, in particular, should prove helpful in the identification of transient platinum-tin complexes. Combined with the relatively easy ^{31}P method we are equipped to address ourselves to aspects of the metal catalysed hydrogenation reaction (1), and specifically equations (2)–(4).



We begin this study knowing that the reaction (1) functions best with five or more equivalents of tin [16]. Further, trichlorostannate complexes of transition metals often contain the “M–SnCl₃” moiety, IV [18–20]; although, both V [21 a] and VI [21 b] are real possibilities.



We can now ask the following questions:

1. What can we discover about A, B and C?
2. Why are 5 equivalents of SnCl_2 necessary?
3. Which of the units IV–VI appear in solution?

⁴ Chemical shifts are relative to external Na_2PtCl_6 (aq) which is a low field reference.

⁵ Coincidentally, we chose to remeasure this solution after several months.

4. What role does the tin(II) chloride play in the catalysis?

These objectives seem within reach and we start with equation (2), for PEt_3 . Reaction of colorless *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ with only one mole of SnCl_2 in acetone- d_6 affords a yellow solution from which the yellow complex *trans*- $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ can be isolated [22].

The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ spectra of both the dissolved solid and the original solution show a single resonance from equivalent phosphines, flanked by ^{195}Pt and $^{117, 119}\text{Sn}$ satellites. The $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ spectrum reveals triplet multiplicity from the phosphorus atoms and further signals attributable to ^{117}Sn and ^{119}Sn satellites. Relative to the starting dichloride the platinum absorption is shifted by > 800 ppm to higher field suggesting that a new, substantially different, ligand atom is now coordinated. The ^{119}Sn spectrum reflects, the ^{31}P and ^{195}Pt observations in showing triplet splitting accompanied by ^{195}Pt satellites. In the spectra of both metals the extremely large $^1\text{J}(^{195}\text{Pt}, ^{119}\text{Sn})$ coupling is strongly suggestive of a metal-metal bond (see Table 1). Taken together these NMR data suggest an isomerization reaction which we show as the first step in the second scheme.

Table 1: ^{195}Pt NMR Data ^a for Some Platinum-Tin Complexes

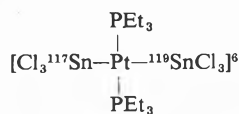
Complex	$\delta^{195}\text{Pt}$	$^1\text{J}(^{195}\text{Pt}, ^{119}\text{Sn})$
$\text{Pt}_2\text{Cl}_2(\text{SnCl}_3)_2(\text{PEt}_3)_2, \text{X}$	-4,266	35,034
<i>trans</i> - $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$	-4,780	28,954
<i>trans</i> - $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2(\text{PEt}_3)_2]^b$	-5,152	20,410
<i>trans</i> - $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_2]^b$	-5,234	19,043
<i>trans</i> - $[\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$	-5,302	9,067
<i>trans</i> - $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$	-4,799	6,745

^a Chemical shifts are relative to external Na_2PtCl_6 (a low field reference), with negative values indicating a shift to higher field. δ values are in ppm. J values in Hz.

^b see footnote 6.

Addition of a second mole of tin(II) chloride results in an equilibrium between the *mono* and *bis* trichlorostannate complexes. A third equivalent of tin produces *trans*- $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2(\text{PEt}_3)_2]$, in $> 90\%$ yield (in solution) and this may be isolated and characterized [23]⁶.

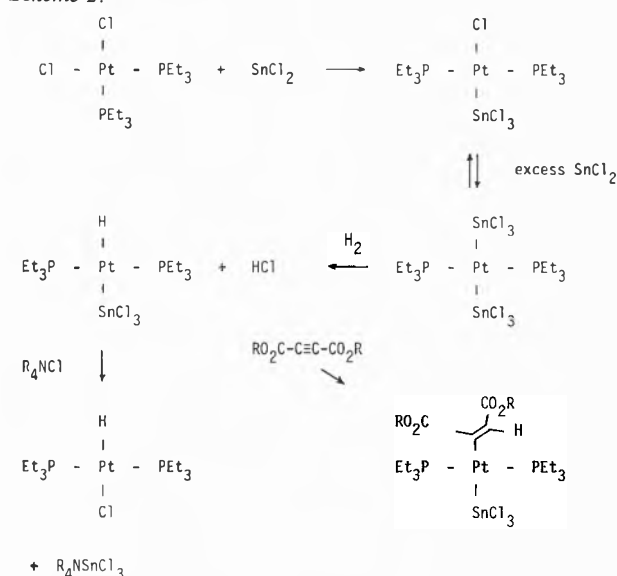
Further addition of tin does not change the ^{31}P spectrum. The structural assignment for the *bis* tin compound *trans*- $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2(\text{PEt}_3)_2]$ ⁶ (and *trans*- $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_2]$ ⁶, amongst others) is once again based on ^{31}P , ^{195}Pt and ^{119}Sn NMR methods.



VII

Key points here are: a) the recognition of VII *via* the through-metal tin-117 to tin-119 coupling constant in the ^{119}Sn spectrum see Figure 3 and b) the interpretation of the values $^1\text{J}(^{195}\text{Pt}, ^{119}\text{Sn})$ and $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn})$, which we discuss in the following section.

Scheme 2:



Interestingly, the solution behavior of the dichlorides depends upon both tertiary phosphine and solvent. For *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{P}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3)_2]$, in CD_2Cl_2 , we observe first *cis*- $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{P}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3)_2]$, i.e. insertion of SnCl_2 without isomerization, but only *trans*- $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2(\text{P}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3)_2]$ ⁶.

Reaction of a methanol solution of *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ and two equivalents of SnCl_2 with H_2 produces (amongst others) *trans*- $[\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$. We have characterized this as its chloride complex, *trans*- $[\text{PtHCl}(\text{PEt}_3)_2]$ (see scheme), although there is no difficulty in preparing analytically pure samples of the hydrido-tin derivative [24, 25]. Indeed, the complexes *trans*- $[\text{PtH}(\text{SnCl}_3)_2\text{P}_2]$, $\text{P} = \text{PEt}_3, \text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph}, \text{PPh}_3$ all show large $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ values: $\approx 1600\text{--}1700$ Hz, and this knowledge [25] has proved useful in the identification of hydrido-tin complexes. Once again, the SnCl_3 coordinates to platinum via the metal, although the reduced $^1\text{J}(^{195}\text{Pt}, ^{119}\text{Sn})$ value (see Table) and the -70 to -80° temperatures required for sharp ^{31}P and ^{119}Sn resonances suggest that there are significant differences between the $\text{Pt}-\text{SnCl}_3$ moieties in our complexes. All of our hydrido-tin complexes give satisfactory ^{31}P , ^{195}Pt and ^{119}Sn spectra.

In view of the extensive literature describing the further reactions of platinum-hydrides with olefins and acetylenes [26], the observation that these hydrides can be easily generated from the platinum-tin complexes seems significant. Indeed, this reaction is so facile that it has preparative value, as the hydrido-tin complexes afford good yields of the hydrido-chloride analogs, after precipitation of R_4NSnCl_3 ⁷.

⁶ There is some question as to whether the *trans*- $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2(\text{PR}_3)_2]$ complexes might not be better formulated as 5-coordinate $[\text{Pt}(\text{SnCl}_2)(\text{SnCl}_3)_2(\text{PR}_3)_2]$ or $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{PR}_3)_2]$.

⁷ This procedure has the advantage of consuming less energy than other methods, e.g., the reaction of *cis*- $[\text{PtCl}_2\text{P}_2]$ with NH_2NH_2 in refluxing ethanol. A separate report is in preparation.

Although our studies involving the further reactions of the *trans*-[PtH(SnCl₃)P₂] complexes are still in progress the complexes *trans*-[Pt(carbon ligand)(SnCl₃)P₂] are quite stable [27] and the Table shows some new data for these as well.

Based on our relatively few NMR measurements we can now attempt to answer some of our questions. The products of reactions 2–4 are phosphine complexes of platinum which contain the coordinated trichlorostannate ion. In all of our molecules we find that the SnCl₃⁻ ligand coordinates to platinum *via* tin as evidenced by the metal-metal coupling constants. We cannot exclude dissociation of the SnCl₃⁻ during the reactions since many of these molecules seem to be involved in exchange and isomerization processes.

Certainly one of the important functions of the excess tin(II) chloride is to shift the equilibrium in favor of coordinated trichlorostannate compounds. These derivatives, in contrast to the starting dichloro complexes, activate the platinum towards reaction with molecular hydrogen. To be sure this chemistry is far from completely clear; however, as in the linkage isomerization problem, the heavy atom NMR approach allows us to directly address a subtle chemical puzzle and point the way towards further progress.

c) Spectroscopy

The decision to monitor a chemical process *via* some change in the NMR characteristics of nuclei such as ¹⁵N, ¹¹⁹Sn or ¹⁹⁵Pt often leads to new, sometimes surprising, spectroscopic information.

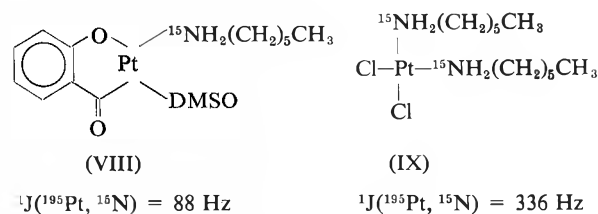
In the area of nitrogen chemistry we have contributed to the identification and understanding of the Pt–N bond through the use of the previously unexplored ¹J(¹⁹⁵Pt, ¹⁵N) parameter [15, 28–30]. These coupling constants vary from 88 to 617 Hz [15, 29, 39] in agreement with expectations based on the acceptance of the Fermi contact term, plus a consideration of the nitrogen gyromagnetic ratio, ν_N , and the s-density expectation values $|\psi_N(O)|_{2s}^2$ (see equation 5).

$${}^1J(A, B) \sim \gamma_A \gamma_B |\psi_{nsA}(O)|^2 |\psi_{nsB}(O)|^2 \pi_{A, B} \quad (5)$$

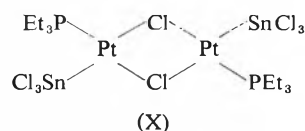
$$\pi_{A, B} = \sum_I^{\text{occ}} \sum_J^{\text{unocc}} (\epsilon_j - \epsilon_i)^{-1} C_{iA} C_{iB} C_{jA} C_{jB}$$

ϵ_j and ϵ_i are energies of unoccupied and occupied M.O.'s and the C terms are s-coefficients of the atomic orbitals used in the combinations which make up the M.O.'s.

As is often the case, the relative differences, and not absolute magnitudes, prove to be most interesting. Complexes VIII and IX differ in ¹J(¹⁹⁵Pt, ¹⁵N) by roughly a factor of four, although the four "substituents" on nitrogen are identical, thus raising interesting questions concerned with differences in the nature of the platinum-nitrogen bond.



Very occasionally, the absolute magnitude of a coupling constant draws some attention and we believe that the values ¹J(¹⁹⁵Pt, ¹¹⁹Sn) [31] and ²J(¹¹⁹Sn, ¹¹⁷Sn) [32] are two such cases. For a nucleus L, such as ¹H, ¹³C or ³¹P, it is not unusual for ¹J(¹⁹⁵Pt, L) to lie between 1,000 and 5,000 Hz; however, one-bond platinum-tin values can exceed 35,000 Hz, making these the largest known nuclear spin-spin coupling constants. As in the platinum-nitrogen example it is informative to relate such a number to other one-bond ¹J(¹⁹⁵Pt, L) values, using the Fermi contact expression. Specifically, one can eliminate differences due to γ_{Sn} by reporting the reduced coupling constant ¹K($\propto {}^1J/\gamma_{Sn}\gamma_{Pt}$) instead of ¹J, but this is not critical when the nuclei to be compared have qualitatively similar gyromagnetic ratios, as is the case for ¹¹⁹Sn and ³¹P. ($\gamma^{119Sn}/\gamma^{31P} = 0.92$). Consider compound X⁸ in which we have both a ¹J(¹⁹⁵Pt, ¹¹⁹Sn) and ¹J(¹⁹⁵Pt, ³¹P) coupling constant.



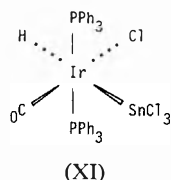
$${}^1J(^{195}\text{Pt}, ^{119}\text{Sn}) = 35,034 \text{ Hz}, \quad {}^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 3,503 \text{ Hz}.$$

The difference between these two is \approx a factor of 10 and we ask: How shall we account for this?

It is known [33] that electron withdrawing groups on an atom coupled to platinum can change ¹J by ≈ 2 and this will be relevant for SnCl₃ vs PR₃. We have no knowledge of the differences between $|\psi(O)|_{Sn}^2$ and $|\psi(O)|_P^2$, although a factor of ≈ 2.5 might be a good approximation [34]. Combining these two ¹J(¹⁹⁵Pt, ¹¹⁹Sn) might be a factor of 5 larger than ¹J(¹⁹⁵Pt, ³¹P), but we are still a factor of ~ 2 short of the observed ratio of almost exactly 10. Complex X does not stand alone as a similar ratio exists for *trans*-[Pt(SnCl₃)₂(PEt₃)₂]⁶, VII, in which ¹J(¹⁹⁵Pt, ¹¹⁹Sn) = 20,410 Hz, ¹J(¹⁹⁵Pt, ³¹P) = 1,460 Hz. Obviously, there are some interesting differences between the π_{AB} terms in these molecules. Continuing in this vein we note that the two-bond tin-tin coupling constants in our *bis* trichlorostannate derivatives also represent something of a new record. For VII, ²J(¹¹⁹Sn, ¹¹⁷Sn)_{trans} = 18,192 Hz and the palladium analog is larger yet at 20,990 Hz. An analogous ²J(³¹P, ³¹P)_{trans} value would be ≈ 500 –600 Hz, so once again, we must seek an explanation based

⁸ The *sym-trans* is presumed correct, but a *sym-cis* structure cannot be excluded.

in the bonding characteristics of the tin. The two-bond coupling phenomena seems to be somewhat general. We find ${}^2J({}^{119}\text{Sn}, {}^{21}\text{P})$ to be > 4 KHz [22] and ${}^2J({}^{119}\text{Sn}, {}^1\text{H})$ to exceed 1.5 KHz [25] with this last observation having relevance in the hydride chemistry of other metals. The orientation of the hydride and tin ligands in the complex XI, can be shown to be *trans*, since ${}^2J({}^{119}\text{Sn}, {}^1\text{H}) = 1,567$ Hz [35].



We do not as yet have a suitable explanation for all of these data, although we do have a working hypothesis [32]. Whether this develops satisfactorily or not, the challenge is certainly there!

Summation

In the preceding paragraphs I have presented examples of a multinuclear NMR approach to problems in platinum chemistry. Essentially, this boils down to nothing more than finding the most sensitive probe closest to the site of interest. In our work this has meant ${}^{195}\text{Pt}$ and ${}^{119}\text{Sn}$ NMR amongst others; however, for an enzyme chemist, involved with Group IIB complexes, ${}^{113}\text{Cd}$ or ${}^{199}\text{Hg}$ studies might be relevant, whereas for an organic chemist, ${}^{13}\text{C}$ and ${}^{15}\text{N}$ could be the weapons of choice. Admittedly, NMR is not always the ideal method for every problem; nevertheless, there exist NMR measurements for more than forty different nuclear spins and these encompass a considerable area of our science. A glance through the "NMR Periodic Table" might prove rewarding.

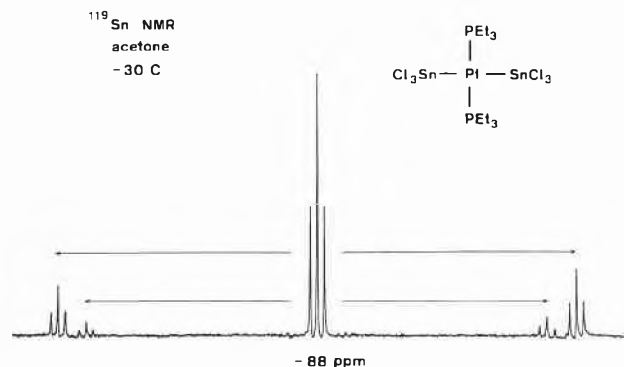


Fig. 3: ${}^{119}\text{Sn}$ NMR spectrum of *trans*- $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2(\text{PEt}_3)_2]_6$. The separation of the more intense satellites corresponds to ${}^1J({}^{195}\text{Pt}, {}^{119}\text{Sn})$ whereas the separation of the less intense satellites equals ${}^2J({}^{119}\text{Sn}, {}^{117}\text{Sn})$. The triplet structure of the main signal arises from ${}^{31}\text{P}$ coupling. The spectrum is ${}^1\text{H}$ decoupled.

There are many people deserving of thanks for their participation in the various aspects of this work, and these names appear below, but I should especially like to thank Prof. L. M. Venanzi, for both the introduction to transition metals some ten years ago, and the fruitful collaboration which followed.

References

- 1 W. G. Proctor and F. C. Yu: Phys. Rev. 77 (1950) 716.
- 2 W. G. Proctor and F. C. Yu: Phys. Rev. 77 (1950) 717.
- 3 "NMR and the periodic table" (Ed. R. K. Harris and B. E. Mann) Academic Press, London, 1978.
- 4 K. O. O'Neill and C. P. Richards "Annual Reports on NMR Spectroscopy" (Ed. G. A. Webb) Academic Press, 10a (1980) p. 134.
- 5 W. Hackbusch, H. H. Rupp and K. Wiegardt: J. C. S. Dalton (1975) 1015 and references therein.
- 6 D. Rehder: J. Magn. Res. 25 (1977) 177; D. Rehder and W. L. Dorn: Trans. Met. Chem. 1 (1976) 74, *ibid* 1 (1976) 233.
- 7 A. F. Masters, R. T. C. Brownke, M. J. O'Connor, A. G. Wedd and J. D. Cotton: J. Organomet. Chem. 195 (1980) C17.
- 8 W. Freeman, P. S. Pregosin, S. N. Sze and L. M. Venanzi: J. Magn. Res. 22 (1976) 473.
- 9 J. J. Pesek and W. R. Mason: J. Magn. Res. 25 (1977) 519.
- 10 H. Motschi, S. N. Sze and P. S. Pregosin: Helv. Chim. Acta, 62 (1979) 2086.
- 11 A. v. Zelewsky: Helv. Chim. Acta 51 (1968) 803.
- 12 A. Pidcock, R. E. Richards and L. M. Venanzi: J. Chem. Soc. A (1968) 1970.
- 13 P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, S. R. Haddock, B. F. Taylor and I. R. Marshall: J. Chem. Soc. Dalton (1976) 459.
- 14 A. Norbury in "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry". Academic Press (1975) Vol. 17, 232 and references therein.
- 15 P. S. Pregosin, H. Streit and L. M. Venanzi: Inorg. Chim. Acta 38 (1980) 237.
- 16 H. Itatani and J. C. Bailar Jr., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 11 (1972) 146.
- 17 I. Schwager and J. F. Knifton: Journal of Catalysis, 45 (1976) 256.
- 18 L. J. Guggenberger: Chem. Commun. (1968) 512.
- 19 R. Mason, G. B. Robertson and P. O. Whimp: Chem. Commun. (1968) 1655.
- 20 R. O. Gould, W. J. Sime and T. Anthony Stephenson: J. C. S. Dalton (1978) 76.
- 21 a) J. K. Stalick, P. W. R. Corfield and D. W. Meek: J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972) 6194;
b) H. B. Bürgi and L. M. Venanzi: unpublished results.
- 22 P. S. Pregosin and S. N. Sze: Helv. Chim. Acta 61 (1978) 1848.
- 23 B. R. Koch, G. V. Fazakerley and E. Dijkstra: Inorg. Chim. Acta 45 (1980) L51.
- 24 R. V. Lindsey, Jr., G. W. Parshall, U. G. Stolberg: J. Amer. Chem. Soc. 87 (1965) 658.
- 25 K. A. Ostojka Starzewski, H. Rügger and P. S. Pregosin: Inorg. Chim. Acta, 36 (1979) L445.
- 26 "Transition Metal Hydrides" (Ed. R. Bau), Advances in Chemistry Series 167, Amer. Chem. Soc. (1978).
- 27 H. C. Clark, C. Jablonski, J. Halpern, A. Mantovani and T. A. Weil: Inorg. Chem. 13 (1974) 1541;
H. C. Clark and C. R. Jablonski: *ibid* 13 (1974) 2213;
T. Attig, H. C. Clark and C. S. Wong: Can. J. Chem. 55 (1977) 189;

- G. Bracher, P.S. Pregosin and L.M. Venanzi: *Angew. Chem.* 14 (1975) 563.
- 28 P.S. Pregosin, H. Omura and L.M. Venanzi: *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 2047.
- 29 H. Motschi, P.S. Pregosin and L.M. Venanzi: *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 667.
- 30 H. Motschi and P.S. Pregosin: *Inorg. Chim. Acta* 40 (1980) 141.
- 31 K.A. Ostoja Starzewski and P.S. Pregosin: *Angew. Chem.* 92 (1980) 323.
- 32 K.A. Ostoja Starzewski and P.S. Pregosin: submitted to *Inorg. Chem.*
- 33 F.H. Allen, A. Pidcock and C.R. Waterhouse: *J. Chem. Soc. A* (1970) 2087.
- 34 R.W. Kunz: accepted for publication in *Helv. Chim. Acta.*
- 35 M. Kretschmer and P.S. Pregosin: unpublished results.

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.

Di- π -Methan-Umlagerungen einfacher Allylbenzolderivate mit π -Donorsubstituenten*

Synèse Jolidon und Hans-Jürgen Hansen**

Institut für Organische Chemie der Universität, Pérolles, CH-1700 Freiburg

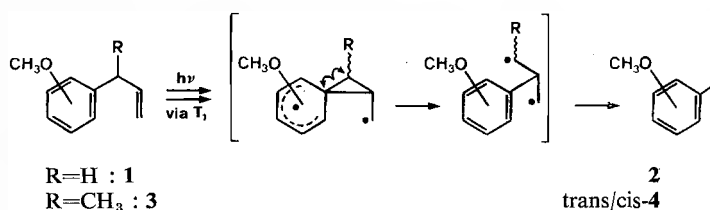
Abstract

The photochemistry of the three isomeric (1'-methylallyl)anisoles **3**, of 2-(1',1'-dimethylallyl)anisole (**7**) as well as of 2-(2'-butenyl)-N,N-dimethylaniline (**15**) and 2-(3'-methyl-2'-butenyl)-N,N,4-trimethylaniline (**17**) under direct irradiation in methanol is investigated (see scheme 2, 3, 5 and 6). In all cases di- π -methane rearrangements of the reactants in the triplet state are observed. But the products from the reaction of o- and p-**3**, **7** and **17** are accompanied by compounds arising from consecutive photo-reactions of the primarily formed cyclopropane derivatives. Side-reactions of the starting materials, i.e. photo-fragmentation and intramolecular [2+2]-cycloaddition of the allyl group, respectively, interfere when p-**2** (see scheme 3) and **7** (see scheme 3 and 4) are irradiated in methanol. A novel type of photo-Emde degradation seems to concur to the unusual transformation of the di- π -methane rearrangement product of **17** (see scheme 6).

Wir berichteten bereits [1] (vgl. auch [2]), dass Allylanisole **1** und Allyl-N,N-dialkylaniline bei direkter Bestrahlung in Methanol eine Di- π -Methan-Umlagerung im Triplettzustand eingehen und dabei unter 1,2-Wanderung der jeweiligen aromatischen Reste (vgl. Schema 1) in Cyclopropylanisole **2** bzw. in die entsprechenden Cyclopropylaniline übergehen (vgl. auch [3-6]). In Fortsetzung dieser Arbeiten untersuchten wir das photochemische Verhalten der drei isomeren 1'-Methylallylformen **3**¹, des 2-(1',1'-Dimethylallyl)-

anisols (**7**; Schema 3) sowie von 2-(2'-Butenyl)-N,N-dimethylanilin (**15**; Schema 5) und 2-(3'-Methyl-2'-butenyl)-N,N,4-trimethylanilin (**17**; Schema 6) bei der direkten Bestrahlung in Methanol².

Schema 1:



Während die drei isomeren Allylanisole **1** bei der Bestrahlung ausschliesslich (Nebenprodukte < 1%) die Cyclopropylanisole **2** mit $\Phi_{rel}(-1; \text{Methanol}) = 1,00(o-1) : 0,44(m-1) : 0,83(p-1)$ ³ ergaben, traten bei der photochemischen Umsetzung der isomeren (1'-Methyl-

² Die präparativen Photoreaktionen wurden in ca. 10⁻² molarer Methanollösung in Umlaufapparaturen der Firma H. Mangels (Roisdorf b. Bonn/BRD) unter Stickstoff und Bestrahlung durch Quarz mit 125-W- oder 150-W-Quecksilberlampen (Philips HPK 125 bzw. Quarzlampenges. Hanau TQ 150) durchgeführt. Die Auftrennung der Produktgemische wurde mittels präparativer Gas-Chromatographie vorgenommen. – Bei der sensibilisierten Triplettreaktion der Allylanisole in Acetonitril/Aceton oder reinem Aceton (vgl. [7] [8]) wurden nur die erwarteten Cyclopropylverbindungen gebildet.

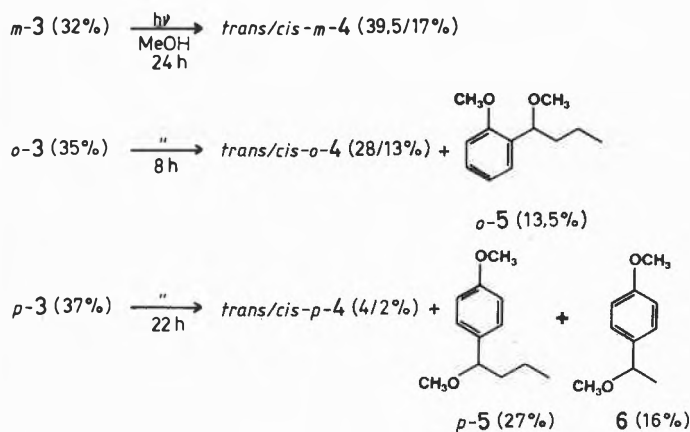
³ Bestimmung der relativen Quantenausbeuten in einer Karussellbestrahlungsapparatur in ca. 10⁻² molarer Methanollösung unter Stickstoff und Verwendung der 125-W-Lampe. – Die Quantenausbeute der Di- π -Methan-Umlagerung von 2-Allyl-4-methylanisole beträgt 0,049 \pm 0,005 [1].

* Eingegangen am 25. Nov. 1980.

** Korrespondenz-Adresse: Prof. Dr. H.-J. Hansen, Institut für Organische Chemie der Universität, Pérolles, CH-1700 Freiburg i. Ue.

¹ trans- und cis-2-(2'-Butenyl)anisole erleiden bei der Bestrahlung in Methanol nur trans,cis-Isomerisierung. Die Bildung von trans- und cis-o-**4** wird nicht beobachtet.

allyl)anisole 3 ($\Phi_{\text{rel}}(-3; \text{Methanol}) = 1,00(o-3); 0,60(m-3) : 0,57(p-3)$) zum Teil weitere Produkte auf. Nur 3-(1'-Methylallyl)anisole (m-3) liess sich bei 24stdg. Bestrahlung ohne nennenswerte Nebenproduktbildung in trans- und cis-3-(2'-Methylcyclopropyl)anisole (trans- und cis-m-4) überführen (Schema 2). Die 8stdg. Bestrahlung von 2-(1'-Methylallyl)anisole(o-3) lieferte hingegen neben den Di- π -Methan-Umlagerungsprodukten trans- und cis-o-4 auch deren Photofolgeprodukt 2-(1'-Methoxybutyl)anisole(o-5; Schema 2)⁴. Beim 4-(1'-Methylallyl)anisole(p-3) traten beim 22stdg. Bestrahlen trans- und cis-p-4, die Di- π -Methan-Umlagerungsprodukte, nur noch in untergeordneter Menge auf (Schema 2). Dafür bildete ihre Photofolgeverbindung 4-(1'-Methoxybutyl)anisole(p-5) das Hauptprodukt. Unerwarteterweise war aber auch 4-(1'-Methoxyäthyl)anisole(6) entstanden. Letztere Verbindung stellt wahrscheinlich ein Photofragmentierungsprodukt von p-3 dar, das möglicherweise via einen intramolekularen Elektronen-Donor/Akzeptorkomplex im angeregten Singulettzustand gebildet wird (vgl. hierzu [1] [6])⁵.

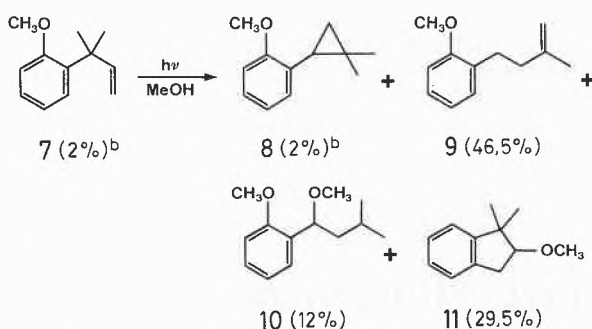
Schema 2^a:

^a Angegeben werden die gas-chromatographisch bestimmten Ausbeuten.

Ein komplexes und zum Teil neuartiges photochemisches Verhalten beobachteten wir bei der Bestrahlung von 2-(1',1'-Dimethylallyl)anisole (7) in Methanol (Schema 3). Die Verbindungen 9 und 10 stellen wiederum bekannte Photofolgeprodukte (vgl. [9]) des primär entstandenen und nach 10stdg. Bestrahlung nur noch in geringer Menge vorhandenen Di- π -Methan-Umlagerungsproduktes 8 dar. Das strukturell interessante Produkt 11 wird photochemisch direkt aus 7 gebildet. Sein Anteil im Reaktionsgemisch steigt auf 67%,

⁴ Bezüglich solcher bekannter Photoreaktionen von Phenylcyclopropanen im Singulettzustand vgl. [9].

⁵ Solche angeregten Singulett-EDA-Komplexe könnten auch für die raschere Desaktivierung von angeregtem o- und p-3 im Vergleich zu m-3 verantwortlich sein, so dass die Triplettreaktivität von m-3 im Vergleich zu der von m-1 bezogen auf die o- und p-Derivate ansteigt wie es sich aus Φ_{rel} ergibt.

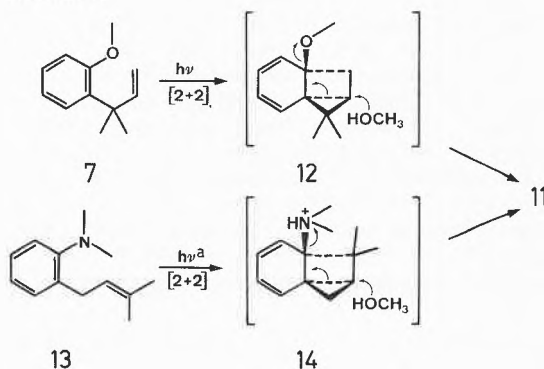
Schema 3^a:

^a Siehe Schema 2.

^b Verbindung 7 + 8 = 2%.

wenn 7 in 0,05 N methanolischer Schwefelsäure bestrahlt wird. Wir vermuten, dass es das Methanolyseprodukt des tricyclischen, intramolekularen [2+2]-Cycloadduktes 12 darstellt (Schema 4), denn wir erhielten dasselbe Produkt auch bei der Bestrahlung von 2-(3'-Methyl-2'-butenyl)-N,N-dimethylanilin (13) in 0,1 N methanolischer Schwefelsäure. Das Aniliniumion von 13 scheint demnach ebenfalls eine photochemische, intramolekulare [2+2]-Cycloaddition zum Tricyclus 14 einzugehen, der mit Methanol zu 11 abreagiert⁶.

Schema 4:



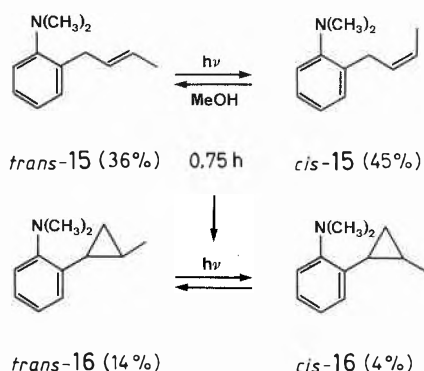
^a 0,1 N methanolische H₂SO₄.

Dass 1'-ständige Methylgruppen den Ablauf der Triplett-Di- π -Methan-Umlagerung von Allylanisolen stark begünstigen, ergibt sich aus Φ_{rel} (Methanol) = 1,0(o-1) : 2,7(o-3) : 7,5(7). Ein solcher Effekt wird allgemein bei Di- π -Methan-Umlagerungen festgestellt (vgl. [12]).

Im Gegensatz zu den entsprechenden Anisolderivaten¹ liessen sich trans- und cis-2-(2'-Butenyl)-N,N-dimethylanilin (trans- und cis-15) bei der Bestrahlung in Methanol der Di- π -Methan-Umlagerung unterwer-

⁶ Solche Photoreaktionen beobachteten wir generell bei der Bestrahlung von protonierten 2-allylierten Anilinen oder von Trimethylaniliniumionen in nukleophilen Lösungsmitteln [10] (vgl. hierzu auch [11]).

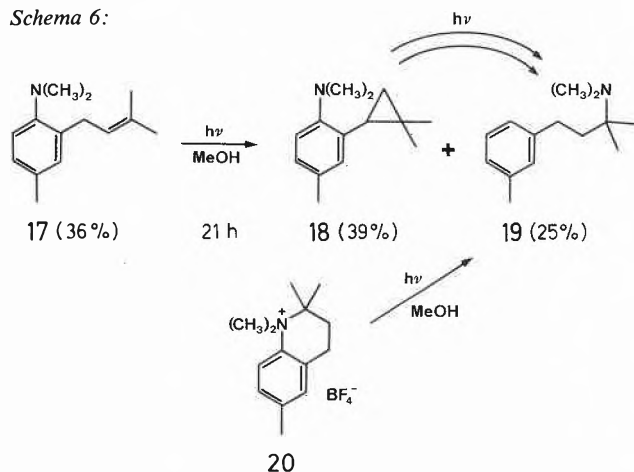
fen (Schema 5)⁷. Daneben trat eine effiziente trans, cis-Isomerisierung der Reaktanten und Produkte ein. Weitere Produkte wurden nicht in nennenswerten Mengen beobachtet.

Schema 5^a:

^a Gas-chromatographisch, mit Standard bestimmte Ausbeuten. Das Ausgangsmaterial bestand zu 90% aus trans- und zu 10% aus cis-15.

In langsamer Photoreaktion liess sich auch 2-(3'-Methyl-2'-butenyl)-N,N,4-trimethylanilin (**17**) in sein Di- π -Methan-Umlagerungsprodukt **18** überführen.

Schema 6:



⁷ Aniline besitzen um mindestens 4 Kcalmol⁻¹ niedrigere T₁-Energien als entsprechende Anisole (vgl. [1] [13]). Die Di- π -Methan-Umlagerung von trans- und cis-15 zu trans- und cis-16 liess sich in Gegenwart eines 30fachen molaren Überschusses von trans-Piperlylen nahezu vollständig unterdrücken und die trans, cis-Isomerisierung stark einschränken. Andererseits wurde unter denselben Bedingungen die Fluoreszenzquantenausbeute von trans-15 (10% cis-Form enthaltend) nur um maximal 5% vermindert.

⁸ Bei der durch Benzonitril sensibilisierten Photoreaktion von **17** in Methanol wurde neben einer Vielzahl von Nebenprodukten zwar **18** nicht aber **19** gebildet.

Daneben trat aber als Photofolgeprodukt von **18** die ungewöhnliche Verbindung **19** auf (Schema 6)⁸. Einen Hinweis auf den photochemischen Bildungsweg von **19** aus **18** bietet die Beobachtung, dass **19** auch bei der Photolyse von 1,1,2,2,6-Pentamethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolinium-tetrafluoroborat (**20**) in Methanol gebildet wurde, was einem Photo-Emde-Abbau (vgl. [14])⁹ von **20** entspricht. Die photochemische Bildung von **20** aus **18** stellt wahrscheinlich eine intramolekulare Variante der polaren Additionsreaktion von protischen Lösungsmitteln an Phenylcyclopropane bei der Bestrahlung dar (vgl. [9]). Die geschilderten Versuche zeigen, dass deutliche Unterschiede in dem photochemischen Verhalten von Allylanisolen und Allyl-N,N-dimethylanilinen bestehen, die sehr wahrscheinlich auf die Differenz in den Triplettenergien der Reaktanten⁷ zurückzuführen ist. Die Arbeiten werden fortgesetzt.

⁹ Wir untersuchen solche Photoreaktionen gerade im Detail.

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. M. Cosandey und W. Bernhard, Institut für Organische Chemie der Universität Freiburg i. Ue. für die Aufnahme von NMR.- bzw. Massenspektren. Die Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Literaturverzeichnis

- 1 U. Koch-Pomeranz, H.-J. Hansen und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 178; U. Koch-Pomeranz, H. Schmid und H.-J. Hansen: *ibid.* 60 (1977) 768.
- 2 S. Jolidon und H.-J. Hansen: *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 2581; H. Bader und H.-J. Hansen: *ibid.* 62 (1979) 2613; B. Scholl und H.-J. Hansen: *ibid.* 63 (1980) 1823.
- 3 D. Kumari und S. K. Mukerjee: *Tetrahedron Lett.* (1967) 4169.
- 4 N. Miyamoto und H. Nozaki: *Tetrahedron* 29 (1973) 3819.
- 5 T. Clark und D. A. M. Watkins: *J. C. S. Perkin I* (1974) 2124.
- 6 T. Kitamura, T. Imagawa und M. Kawanisi: *Tetrahedron* 34 (1978) 3451.
- 7 J.-P. Fasel und H.-J. Hansen: *Chimia* 35 (1981) 9.
- 8 K. Dietliker und H.-J. Hansen: *Chimia* 35 (1981) 52.
- 9 S. S. Hixson: in *Organic Photochemistry* (Ed. A. Padwa, Marcel Dekker, Inc., New York 1979, Vol. 4, S. 191 ff.
- 10 B. Scholl, S. Jolidon und H.-J. Hansen: Publikation in Vorbereitung.
- 11 J. S. H. Kueh, M. Mellor und G. Pattenden: *Chem. Commun.* (1978) 5; A. J. Barker, J. S. H. Kueh, M. Mellor, D. A. Otieno und G. Pattenden: *Tetrahedron Lett.* (1979) 1881.
- 12 S. S. Hixson, P. S. Mariano und H. E. Zimmerman: *Chem. Rev.* 73 (1973) 531.
- 13 S. L. Murov: *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York 1973.
- 14 H. Emde: *Helv. Chim. Acta* 15 (1932) 1330.

Di- π -Methan-Umlagerungen einfacher Allylbenzolderivate mit π -Akzeptorsubstituenten*

Kurt Dietliker und Hans-Jürgen Hansen**

Institut für Organische Chemie der Universität, Pérolles, CH-1700 Freiburg

Abstract


It is shown that irradiation of allylbenzonitriles (1–3), methyl 4-allylbenzoate (4), and allylbenzaldehydes (5–7) in acetone solution through a Pyrex filter lead to the formation of the corresponding cyclopropyl compounds in good yields (see scheme 1 and 2). The transformations occur via aromatic di- π -methane rearrangement most likely in the triplet state.

Unsere bisherigen Untersuchungen der Di- π -Methan-Umlagerung einfacher Allylbenzolderivate weisen darauf hin [1–3], dass ein das Ablaufen der Reaktion bestimmender Faktor die energetische Lage des aromatischen T_1 -Zustandes ist. Nur wenn die T_1 -Energie ≤ 81 Kcalmol⁻¹ beträgt, tritt bei unsubstituierter Allylkette die photochemische Umwandlung zur Cyclopropylgruppe unter 1,2-Wanderung des aromatischen Restes ein. Dabei begünstigen Methylgruppen in 1'-Stellung der Allylkette die Di- π -Methan-Umlagerung, während sie bei 2'- und 3'-Stellung stark zurückdrängen oder gar verhindern. Auch ein Herabsetzen der T_1 -Energie des Aromaten auf < 70 Kcalmol⁻¹ scheint die Triplett-Di- π -Methan-Reaktivität einfacher Allylbenzolderivate zum Erliegen zu bringen. Diese Erfahrungen wurden bei der Photolyse von Allylbenzolen mit Methyl-, Methoxy- und N,N-Dialkylaminosubstituenten am Benzolring gesammelt [1–3] (vgl. auch [4–7]).

Da in gleicher Weise wie die genannten π -Donorsubstituenten auch π -Akzeptorsubstituenten am Benzolring dessen T_1 -Energie herabsetzen, haben wir die Triplett-Di- π -Methan-Reaktivität von Allylbenzonitrilen 1–3, -benzoesäuremethylester 4 und -benzaldehyden 5–7 untersucht (Schema 1 und 2)¹. Die Bestrahlung von 2-, 3- und 4-Allylbenzonitril (1–3) in Aceton durch ein Pyrexfilter² lieferte mit $\Phi_{rel}(\text{Aceton}) = 1,0$ (-1): 1,7(-2):3,6(-3)³ bei allen drei Stellungsisomeren die entsprechenden Cyclopropylverbindungen in guten

Ausbeuten (Schema 1). Nahezu die gleichen Ausbeuten an 8–10 wurden auch bei der Bestrahlung in Acetonitril/Aceton (5 Vol.-%-Lösung (vgl. [2])) erhalten.

Schema 1^a:



<i>o</i> -R=CN:	1	50 h	8 (55/48%)
<i>m</i> -R=CN:	2	18 h	9 (76/59%)
<i>p</i> -R=CN:	3	9 h	10 (91/85%)
COOCH ₃ :	4	6 h	11 (99/94%)
CHO:	5	3 h	12 (85/71%)

^a Die Bestrahlungsdauern beziehen sich auf die vollständige Umsetzung der Reaktanden. Bei den Produkten gibt die erste Zahl in Klammern die gaschromatographisch bestimmte Ausbeute und die zweite diejenige an isoliertem, analysenreinem Material an.

Wurden 1–3 hingegen in reinem Acetonitril durch ein Pyrexfilter bestrahlt, sanken die Produktausbeuten auf $< 1\%$. Wir schliessen daraus, dass es sich bei den beschriebenen Photoreaktionen um Di- π -Methan-Umlagerungen im niedrigsten angeregten Triplettzustand handelt⁴.

In nahezu quantitativer Ausbeute liess sich 4-Allylbenzoesäuremethylester (4) durch Bestrahlung in Aceton in seine Cyclopropylverbindung 11 überführen (Schema 1). Ebenso reagierte auch 4-Allylbenzaldehyd (5; Schema 1)⁵. Im Gegensatz dazu entstand bei der photochemischen Umsetzung von 2-Allylbenzaldehyd neben trans- und cis-2-Propenylbenzaldehyd (wahrscheinlich via Photoenolisierung von 5 gebildet; vgl. z.B. [9]) eine Vielzahl von noch nicht näher untersuchten Produkten.

Um zu zeigen, dass es sich bei den beschriebenen Photoreaktionen um unter 1,2-Arylverschiebung erfolgende Di- π -Methan-Umlagerungen handelt, wurde 4-(2'-Methylallyl)benzaldehyd (6) in Aceton bestrahlt (Schema 2). Dabei wurde ausschliesslich 4-(1'-Methylcyclopropyl)benzaldehyd (13), das erwartete 1,2-Phenylverschiebungsprodukt in maximal 30% Ausbeute

¹ Die den Allylbenzolderivaten 3–5 entsprechenden Toluylverbindung besitzen Triplettenergien von ca. 75,5, 77 bzw. 71,5 Kcalmol⁻¹, liegen also im Bereich derjenigen von Anilinen (vgl. [8]).

² Die Photoreaktionen wurden in der Regel in ca. 10⁻³ molaren Lösungen in Umlaufapparaturen (Inhalt 140 oder 350 ml) der Firma H. Mangels (Roisdorf b. Bonn/BRD) unter Stickstoff und Verwendung einer 125-W-Lampe (Philips, HPK 125), die sich in einem Rohr aus Pyrexglas (Wandstärke 1,25 mm) befand, ausgeführt.

³ Bestimmung von Φ_{rel} in einer Karussellbestrahlungsapparatur; Lampe und Filter wie unter ² angegeben.

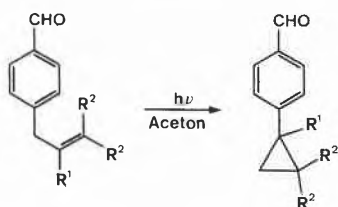
* Eingegangen am 25. Nov. 1980.

** Korrespondenz-Adresse: Prof. Dr. H.-J. Hansen, Institut für Organische Chemie der Universität, Pérolles, CH-1700 Freiburg i. Ue.

⁴ Die 2std. Bestrahlung von 3 in Benzollösung (Quarzfilter) ergab 10 nur in 24% Ausbeute.

⁵ Von 5 liessen sich bei 2,5 std. Bestrahlung mit einer 700-W-Lampe (Quarzlampenges. Hanau, TQ 718) 1,5 g in 350 ml Aceton quantitativ umsetzen. Es wurden dabei 1,12 g (75%) reines 12 erhalten.

Schema 2:



R ¹ = CH ₃ , R ² = H:	6	1,5 h	13 (20%) ^a
R ¹ = H, R ² = CH ₃ :	7	3 h	14 (62%)

^a Die Ausbeute wurde bei 86% Umsatz an 6 bestimmt.

(45 min. Bestrahlungsdauer) erhalten⁶. Schliesslich wurde noch die Photoreaktivität von 4-(3'-Methyl-2'-butenyl)benzaldehyd (7; Schema 2) getestet. Während vergleichbare Anilinderivate bei der direkten Bestrahlung in Methanol nur sehr träge die Di- π -Methan-Umlagerung eingehen [3], konnte 7 bei der Bestrahlung in Aceton problemlos in 14 übergeführt werden. Selbst die direkte Bestrahlung von 7 in Hexanlösung durch Quarz ergab 14 noch in 35% Ausbeute⁷.

⁶ Die schlechte Ausbeute an 13 ist auf dessen geringe Stabilität unter den Bestrahlungsbedingungen zurückzuführen.

⁷ In Gegenwart eines 20fachen molaren Überschusses an trans-Piperiden trat bei der Bestrahlung in Hexan nahezu keine Di- π -Methan-Umlagerung von 7 mehr ein.

Die geschilderten Versuche zeigen, dass einfache Allylbenzole mit π -Akzeptorsubstituenten am Benzolring unter Triplettensensibilisierung sehr effizient Di- π -Methan-Umlagerungen eingehen. Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. W. Bernhard für die Aufnahme von Massenspektren und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung der Arbeit.

Literaturverzeichnis

- 1 U. Koch-Pomeranz, H.-J. Hansen und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 178; U. Koch-Pomeranz, H. Schmid und H.-J. Hansen: *ibid.* 60 (1977) 768.
- 2 J.-P. Fasel und H.-J. Hansen: *Chimia* 35 (1981) 9.
- 3 S. Jolidon und H.-J. Hansen: *Chimia* 35 (1981) 49.
- 4 D. Kumari und S. K. Mukerjee: *Tetrahedron Lett.* (1967) 4169.
- 5 M. Comtet: *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 5308.
- 6 N. Miyamoto und H. Nozaki: *Tetrahedron* 29 (1973) 3819.
- 7 T. Clark und D. A. Watkins: *J.C.S. Perkin I* (1974) 2124.
- 8 S. L. Murov: *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker Inc., New York 1973.
- 9 P. G. Sammes: *Tetrahedron* 32 (1976) 405.

A New Synthesis of Hollandite. A Possibility for Immobilization of Nuclear Waste *

Rudolf Giovanoli ** and Bernard Balmer

University of Berne, Institute of Inorganic Chemistry, Laboratory of Electron Microscopy, 3 Freiestrasse, P. O. B. 140, CH-3000 Berne 9, Switzerland

Abstract

Na-buserite exchanges readily its Na⁺ for other ions. When Ba²⁺ is incorporated, dehydration to Ba-birnessite occurs. Subsequent heating at temperatures of ca. 500–800°C in air in a furnace leads within hours to a structural rearrangement and to nucleation of hollandite. The latter is a tectomanganate with Ba²⁺ ions sitting in a tight fit in tunnels. The content of these tunnels is not exchangeable. The new way of synthesis is a topotactical reaction and leads to less finely divided products than previous preparation methods starting from MnO₄⁻ solutions. The new synthesis is also much easier than previously used hydrothermal methods. The product of analytical composition BaMn₂^{III}Mn₈^{IV}O₁₆ provides a means for immobilization of waste ions of appropriate size (≈ 1.4 Å) and is thermally stable up to 800°C.

1. Introduction

Fixation of nuclear waste seems to be a problem. Most authors are not aware of the exchange properties of

the buserite group (10 Å-manganate group), nor do they take into consideration that exchanged and incorporated cations can be "sealed" later into a structure type where ion exchange does not occur. Varieties of buserite or its dehydration product birnessite (7 Å-manganate group) are particularly apt to topotactical reactions. In the presence of ions of suitable size (e.g. Ba²⁺) a simple heat-induced transition to hollandite occurs.

2. Experimental

Preparation of Na-buserite followed previously described procedures [1, 2]. Wet samples of ca. 10 g were exchanged in 100 ml 0.1-M Ba(NO₃)₂ solution at room temperature for 24 or 48 hours. After thorough washing and drying at 105°C the product was fired in a furnace at temperatures from 200 to 900°C for 2, 6, and 20 h, respectively, in air. Samples were X-rayed using a Guinier-Nonius Mark IV camera. The unit cell was determined from patterns with KAl(SO₄)₂ · 12H₂O as internal standard. An electron microscope Hitachi HU-12A served for morphological observation, for selected area electron diffraction, and (with an EDX attachment Kevex 5100) for micro-X-ray-spectroscopy of single crystals. Analytical procedures have been described earlier [2, 3].

* Received December 4, 1980.

** Prof. R. Giovanoli, Author to whom Correspondence may be addressed.

3. Results

Na-buserite exchanges within hours its Na^+ producing Ba-birnessite. Paterson [4] has already pointed out that the Ba^{2+} cation is too large to form a variety of the buserite group. This exchange reaction does of course not affect the morphology. When heated, Ba-birnessite dehydrates to a near-amorphous product. At temperatures around 500°C a rearrangement in this broken down lattice takes place and hollandite appears (fig. 1).

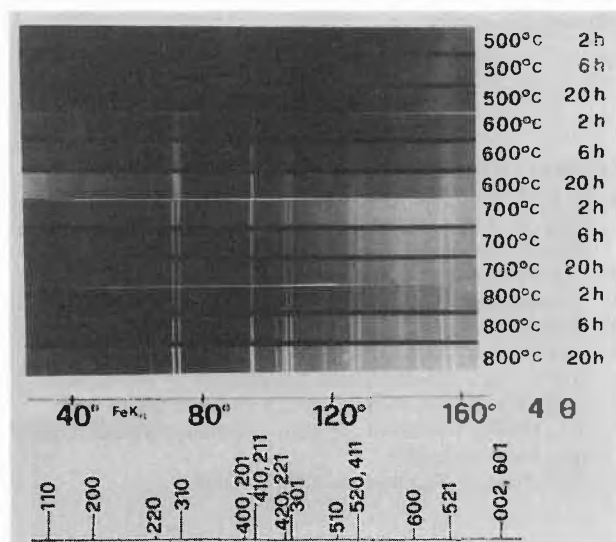


Fig. 1: X-ray powder patterns ($\text{FeK}\alpha_1$) of the transition products and final hollandite at various temperatures and reaction times. The reference pattern at the bottom represents a tetragonal hollandite; due to orthorhombic symmetry several important reflections have split into doublets in our product.

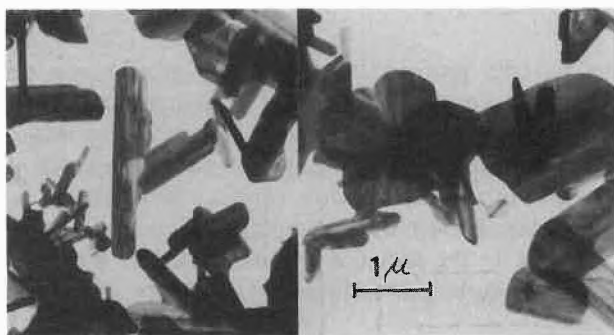


Fig. 2: Electron micrograph of the final hollandite. The majority of the crystals are actually thicker but the size and shape of the initial buserite platelet is still partly preserved.

Fig. 2 shows that the crystals of hollandite are about $1 \mu \times 0.5 \mu$ in size. The crystals depicted are ca. 200 \AA thick but most of the sample consists actually of thicker crystals; hence the sharp X-ray reflections. Fig. 3 is a representative selected area electron diffraction of a single crystal of hollandite.

The powder pattern can be indexed by the following orthorhombic cell:

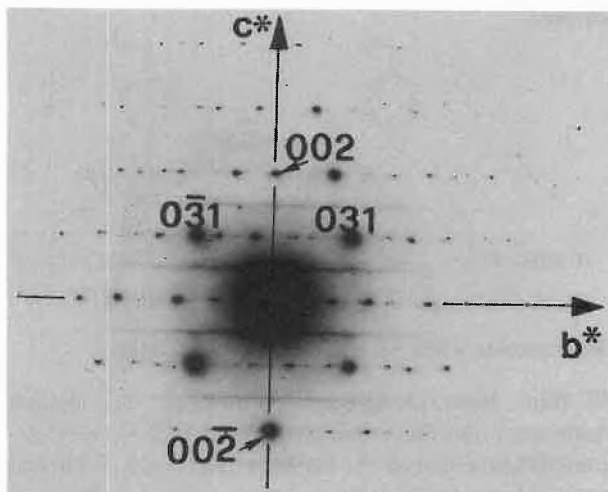


Fig. 3: Selected area electron diffraction and its interpretation.

$$\begin{aligned} a_0 &= 10.05_0 \text{ \AA} \\ b_0 &= 9.75_1 \text{ \AA} \\ c_0 &= 2.85_6 \text{ \AA} \\ D_{\text{calc.}} &= 4.94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

The c_0 parameter is the needle axis of the elongated platelets and a very typical octahedral Mn ... Mn distance for tervalent and/or tetravalent manganese. Chemical analysis leads to a formula $\{\text{Ba} [\text{Mn}_2^{\text{III}} \text{Mn}_6^{\text{IV}} \text{O}_{16}]\}$ where the content of the square bracket indicates the framework of the tectomanganate.

4. Discussion

Hollandite is one member of an entire family of isostructural compounds found in nature and in synthesis (cf. Glemser [5]). Due to its frequent non-stoichiometry it has erroneously been named " $\alpha\text{-MnO}_2$ " which is misleading as we have pointed out several times [6, 7]. The K-member is called cryptomelane in nature and other ions of appropriate size, e. g. NH_4^+ , can also be incorporated into the tunnels.

The tunnel content in hollandite or cryptomelane is not exchangeable [8] and in fact week-long boiling under reflux in HNO_3 is necessary to produce $\beta\text{-MnO}_2$, similar to psilomelane with tunnels twice as large [9]. Yamamoto et al. [10] have reported on a hydrothermal method to grow mm-size single crystals of hollandite. They claim that this structure exists also with empty tunnels; but careful checking of the source (Butler & Thirsk [11]) reveals that the compound in question has been NH_4^+ -cryptomelane which we have also frequently encountered in our experiments.

Our new synthesis of hollandite makes use of two phenomena: Firstly, we use a phyllo-manganate (fig. 4) for quick and exhaustive ion exchange. Secondly, the transformation of the phyllo-manganate into the hollandite structure (fig. 5) is structurally guided and consists of a thorough lattice reorganisation thus im-

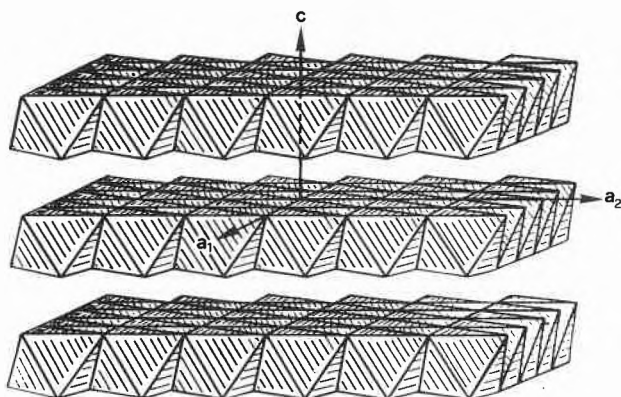


Fig. 4: Schematic representation of the layer structure of phyllo-manganates. In the buserite group with the pronounced exchange properties the distance from main layer to main layer is 10 Å; in the birnessite group (formed by dehydration out of the former) it is 7 Å. In this simplified drawing each octahedron represents a $[\text{MnO}_6]$ unit.

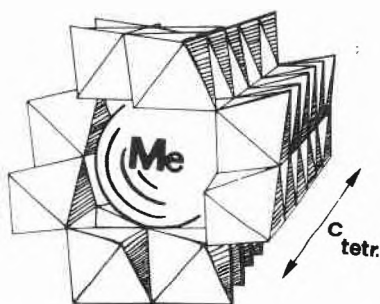


Fig. 5: Schematic representation of one tunnel in hollandite. These tunnels form a three-dimensional edifice by edge and/or corner sharing of the $[\text{MnO}_6]$ units; therefore the compound is a tectomanganate.

mobilizing the incorporated cations without the necessity of autoclaving or use of other complicated methods.

Experiments are under way to explore the incorporation of other cations than Ba^{2+} , K^+ and NH_4^+ , e. g. Cs^+ and other ions.

Acknowledgements

Authors are grateful to Miss E. Ettinger and Mrs. Ch. Zahnd for experimental help and to the Swiss National Fund for financial support. This investigation has also partly been supported by the Foundation of the Portland Cement Factory Laufen. Authors are indebted to Dr. Irmgard Abs-Wurbach for the inspiration to this article [12].

References

- 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, P. Bürki, M. Giuffredi and W. Stumm: Chimia 29 (1975) 517.
- 4 M. I. Tejedor-Tejedor and E. Paterson: Internat. Clay Confer. 1978 [M. M. Mortland and V. C. Farmer, Editors] 501.
- 5 G. Gattow and O. Glemser: Z. anorg. allg. Chem. 309 (1961) 121.
- 6 R. Giovanoli: Chimia 23 (1969) 470.
- 7 R. Giovanoli and E. Stähli: Chimia 24 (1970) 49.
- 8 R. Giovanoli and R. Brüttsch, in: Cl. Lalou [Ed.], La genèse des nodules de manganèse, Colloques internationaux du CNRS, Paris 1979, p. 305 (Colloque No. 289, Sept. 1978, Gif-sur-Yvette).
- 9 R. Giovanoli and R. Brüttsch: Chimia 33 (1979) 372.
- 10 N. Yamamoto, T. Endo, M. Shimada and T. Takada: Japan. J. Appl. Phys. 13 (1974) 723.
- 11 G. Butler and H. R. Thirsk: Acta Cryst. 5 (1952) 288.
- 12 A. E. Ringwood: Safe Disposal of High Level Nuclear Reactor Waste: A New Strategy. Austral. Nat. Univ. Press, Canberra 1978.

6-Halogenfulvene aus Li-carbenoiden und Cyclopentenon^{*,**}

Jürg Krebs^{***}, Andreas Weber und Markus Neuenschwander^{****}

Institut für Organische Chemie, Universität Bern, Freiestr. 3, CH-3012 Bern

Herrn Prof. Dr. H. Schaltegger zum siebzigsten Geburtstag gewidmet

Abstract

The versatility of the addition of lithium-carbenoids to cyclopentenone has been tested with respect to the attempted synthesis of fulvenes. In fact 6-halofulvenes as well as 6,6-dihalofulvenes are available by this reaction sequence, but so far the yields are low.

6-Halogen- und 6,6-Dihalogenfulvene **1** sind von erheblichem synthetischem Interesse, da sich die exo-

* Eingegangen am 17. Dezember 1980.

** 29. Mitt. über Fulvene und Fulvalene, 28. Mitt. [1]

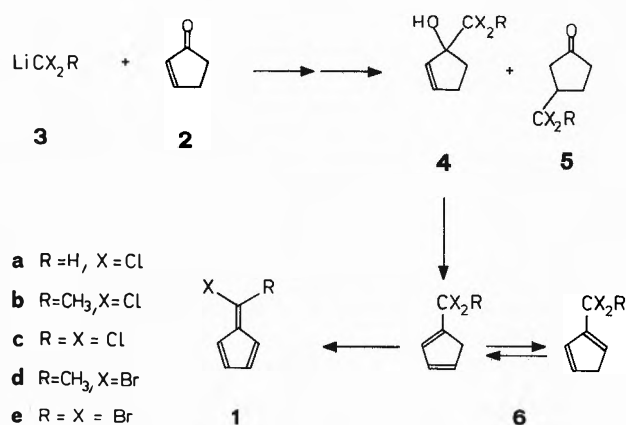
*** Teil der Diplomarbeit, Bern (1979)

**** Korrespondenz-Adresse: Prof. M. Neuenschwander, Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestr. 3, 3012 Bern

zyklischen Abgangsgruppen im Sinne einer Additions-Eliminations-Sequenz leicht durch Nucleophile ersetzen lassen. Bis heute sich jedoch nur wenige 6-Halogenfulvene bekannt. Nach D'Amore und Bergman [2] führt die Umsetzung von Cyclopentadien und Chloroform in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat bei -20°C zu einem komplexen Reaktionsgemisch, aus welchem gas-chromatographisch Chlorbenzol und 6-Chlorfulven **1a** abgetrennt werden konnten. Moberg und Mitarbeiter beobachteten, dass Nickelocen [3] und Cobaltocen [4] unter geeigneten Bedingungen mit Tetrachlor- und Tetrabromkohlenstoff sowie mit Benzotrifluorid reagieren und isolierten 6,6-Dichlorfulven **1c** und 6-Chlor-6-phenylfulven, während 6,6-Dibrom-

fulven **1e** durch Umsetzung mit Piperidin charakterisiert wurde. In analoger Weise wiesen *Olsson* und *Wennerström* 6,6-Difluorfulven als reaktive Zwischenstufe nach [5].

Schema 1: Geplante Synthese von Fulvenen aus Cyclopentenon



Im Rahmen von Versuchen zur Synthese aussichtsreicher Calicen-Vorstufen [6] interessierte uns die Frage, ob sich Cyclopentenon mit Li-carbenoiden **3** vorzugs-

weise am Carbonyl-C-Atom umsetzen lasse. In diesem Falle würde sich nach obenstehendem Schema die Möglichkeit zu einer einfachen Synthese von Fulvenen eröffnen.

Unsere Arbeiten zeigen, dass Cyclopentenon als umgepoltes Cyclopentadien zur Fulvensynthese eingesetzt werden kann, doch sind die erzielten Fulven-Ausbeuten aus zwei Gründen sehr klein: Einmal kann die zu den 3-Alkyl-cyclopentanonen **5** führende *Michael*-Addition nicht völlig zurückgedrängt werden. Vor allem aber bereitet die säurekatalytische Dehydratisierung der 1-Alkyl-2-cyclopentenole **4** wegen eintretender Polymerisationen Schwierigkeiten (Tabelle 1). Andererseits kann die Eliminierung von Halogenwasserstoffsäure aus **6** bequem mittels basischem Al₂O₃ der Aktivitätsstufe I durchgeführt werden.

Die in reiner Form isolierten Fulvene **1a** bis **1e** sind bei Raumtemperatur gelbe Öle, die bei -60°C in kristalliner Form aufbewahrt werden. Die Verbindungen wurden durch analytische und spektroskopische Daten charakterisiert (Tabelle 2). Im UV-Spektrum fällt auf, dass der Ersatz von einer bzw. zwei Methylgruppen von 6,6-Dimethylfulven durch Halogenatome zu einer deutlichen Intensitätszunahme der kurzwelli-

Tabelle 2: Spektroskopische Daten der Fulvene **1**

Fulven	NMR (80 MHz) δ (ppm)	IR ^a (CDCl ₃ /CS ₂) ν (cm ⁻¹)	UV (n-Hexan) λ max (nm)
	6,45/S/4H ^b 2,14/S/6H	1641 ^c 1364	258 264,5 271,5 281
	6,92/S/1H ^b 6,7-6,4/M/3H 6,3-6,2/M/1H	[2]	[2]
	6,7-6,4/M/4H ^b 2,52/S/3H	1635 1366 908	262,5 269,5 276,5 285
	6,29/S/4H ^d	1599 1360 915 802	267,5 275 284 293
	6,31/bS/4H ^d 2,68/S/3H	1630 1362 890	264 272,5 280 289
	6,7-6,2/M/4H ^b	1578 1356 820	274 281 289,5 299

^a intensive Banden (Bande um 620 cm⁻¹ variabel)

^b CDCl₃; ^c CCl₄/CS₂; ^d CS₂

gen Bande führt. Was die Absorptionslage angeht, so erfährt die kurzwellige intensive Bande mit Feinstruktur pro Halogenatom eine bathochrome Verschiebung von rund 5 nm (Cl) bzw. rund 8 nm (Br). Dagegen wird die langwellige schwache Bande mit je ca. 12 nm pro Halogenatom (X=Cl, Br) stärker nach langen Wellen verschoben.

Tabelle 1: Ausbeuten an **4** und **5** [bez. 3] sowie an Fulven **1** [bez. 4]

		4	5	1
a	R=H, X=Cl	35%	?	4 %
b	R=CH ₃ , X=Cl	8%	4%	3,5%
c	R=X=Cl	34%	23%	4 %
d	R=CH ₃ , X=Br	14%	11%	3,5%
e	R=X=Br	29%	47%	3,5%

Typische Arbeitsvorschrift:

1-Trichlormethyl-2-cyclopenten-1-ol 4c: In einem 100 ml-Sulfierkolben mit KPG-Rührer, Tieftemperaturthermometer, Stickstoffüberleitung und Tropftrichter werden 2,38 g (20 mMol) destilliertes Chloroform in 5 ml abs. Äther und 5 ml abs. Petroläther gelöst. 25 ml über LiAlH₄ getrocknetes THF werden ins Reaktionsgefäß destilliert. Man kühlt die Lösung auf -95° und tropft langsam 14,7 ml einer 1,36 M n-Butyllithiumlösung in Hexan (20 mMol) so zu, dass die Temperatur -88° nicht übersteigt. Es entsteht eine schwarze Suspension, die man 20 Min. ausreagieren lässt. Danach werden bei -95° innert 1 Std. in kleinen Portionen 1,64 g (20 mMol) Cyclopent-2-enon zugespritzt, wobei die Temperatur bei der geringsten Zugabe sichtbar ansteigt. Man lässt 1 1/2 Std bei -95° ausreagieren. Die schwarze Lösung wird mit 25 ml Wasser ausgeschüttelt, die Was-

serphase mit 30 ml Äther extrahiert. Nach der Phasentrennung werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer bei 30° und 60 Torr eingeeengt: 2,86 g Rohprodukt. 1,12 g des Rohprodukts werden in einer wassergekühlten Säule an 50 g Kieselgel mit Methylenechlorid chromatographiert. Nach einem Vorlauf von ca. 150 ml wird **4c** eluiert, das leicht mit dem langsamer wandernden **5c** verunreinigt ist. Nach dem Einengen: 430 mg (34%) **4c**.

6,6-Dichlorfulven 1c: 782 mg (3,9 mMol) grob gereinigtes **4c** werden in 0,5 ml Deuteriochloroform gelöst und unter stetem Rühren bei 20° mit 3 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Dabei färbt sich die vorerst blassgelbe Lösung sofort schwarz. Man lässt 1 1/2 Std. ausreagieren und chromatographiert sodann bei -20° und unter Stickstoff an 30 g basischem Aluminiumoxid (Aktivität I) mit Freon 11 als Laufmittel. Es bildet sich eine gelbe Zone, die bei -50° aufgefangen und bei -30°/15 Torr eingeeengt wird. Zur Reinigung wird das Fulven bei -20 ± 5°/10⁻² bis 10⁻³ Torr in ein V-Stück destilliert: 21,6 mg (3,8%) reines 6,6-Dichlorfulven **1c** als bei 20° gelbes Öl.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.009-0.78) für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 M. Neuenschwander, P. Kronig, S. Schönholzer, M. Slongo, B. Uebersax und C. Rentsch: *Croatica Chemica Acta*, im Druck.
- 2 M. B. D'Amore und R. G. Bergman: *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1971, 461.
- 3 C. Moberg und M. Nilsson: *J. Organomet. Chem.* 49 (1973) 243.
- 4 T. Dahl und C. Moberg: *Acta Chem. Scand.* 27 (1973) 728.
- 5 T. Olsson und O. Wennerström: *Acta Chem. Scand. B* 32 (1978) 293; *Tetrahedron Letters* 1979, 1721.
- 6 A. Weber: Dissertation, Universität Bern (1978).

Trifunktionelle Cyclopropane als Vorstufen von Triafulven und Calicen^{*,**}

Andreas Weber, Gabriele Sabbioni, Roberto Galli und Markus Neuenschwander^{***}

Institut für Organische Chemie, Universität Bern, Freiestr. 3, CH-3012 Bern.

Herrn Prof. Dr. H. Schaltegger zum siebzigsten Geburtstag gewidmet

Abstract

A series of 1,1-dihalo-2-X-cyclopropanes **3** have been prepared and characterised. Cyclopropanes of type **3** could be of interest as starting materials with respect to the attempted synthesis of triafulvene and calicene.

Die bisher bekannten wichtigen Verfahren zur Synthese von substituierten Triafulvenen und Calicenen

- Umsatz von Cyclopropenonen mit CH-aziden Verbindungen in Gegenwart von Acetanhydrid ([2] bis [6]),

- Reaktion von Alkoxy-cyclopropenyliumsalzen mit Carbanionen ([6] bis [9]),
- Umsetzung von Cyclopropenyliumsalzen mit Cyclopentadieniden, gefolgt von Hydrid-Entzug ([10], [11])

scheinen im Hinblick auf die Grundkörper Triafulven **1** und Calicen **2** wenig erfolversprechend zu sein. Ebenso ist die Übertragung der Fulvensynthese über Acetoxihalogen-methane auf **1** und **2** misslungen, während sie sich bei zahlreichen Pentafulvenen [12], sowie bei Heptafulven, Sesquifulvalen [13] und auch Nonafulven [14], bewährt hat. Dagegen führt die direkte Umsetzung des Tautomerengemischs von 1,3- und 3,3-Dichlor-cyclopropen mit Methyllithium bzw. Natriumcyclopentadienid zu 1-Chlor-3-methyl-cyclopropen bzw. 1-Chlor-3-cyclopentadienyl-cyclopropen [15]. Da

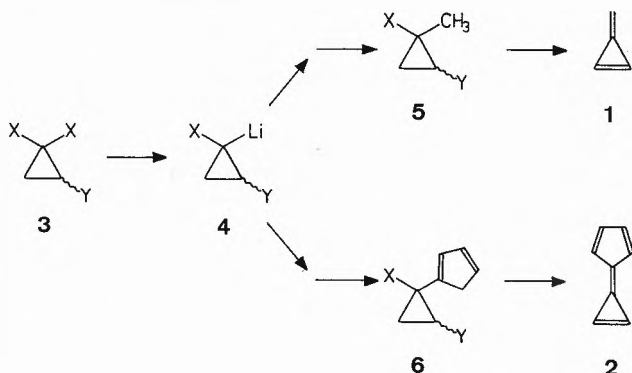
* Eingegangen am 17. Dezember 1980.

** 30. Mitt. über Fulvene und Fulvalene. 29. Mitt. [1]

*** Korrespondenz-Adresse: Prof. M. Neuenschwander, Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern.

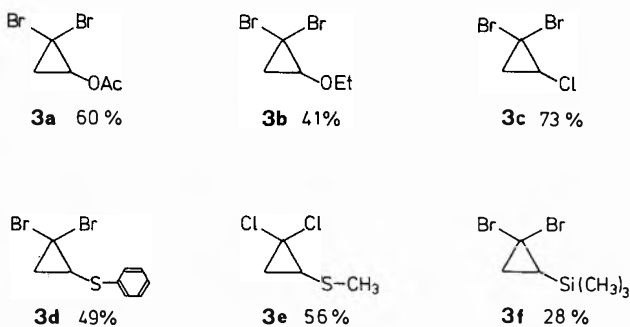
diese reaktiven Vorstufen den Halogen-Substituenten in Vinylstellung tragen, ist jedoch eine schonende HCl-Eliminierung zu **1** und **2** unmöglich. In neuerer Zeit haben Billups und Mitarbeiter gefunden, dass bei der Umsetzung von 1,2-Dichlor-1-methyl-cyclopropan mit Kalium-tert. butylat 1-Methylen-2-tert. butoxy-cyclopropan gebildet wird [16]. Zusammen mit Austausch-Experimenten wurde dieses Ergebnis als Hinweis für die intermediäre Bildung von Triäfulven gewertet.

Schema 1: Synthesepfad für Triäfulven **1** und Calicen **2** aus trisubst. Cyclopropanen



Trisubstituierte Cyclopropane, welche drei potentielle Abgangsgruppen tragen, können nach **Schema 1** sowohl zur Synthese von Triäfulven **1** wie von Calicen **2** eingesetzt werden. Da die Verbindungen **3** für X=Cl oder Br durch Lithium-Halogen-Austausch sehr leicht und schonend (-100°C) in die Carbenoide **4** übergeführt werden können, eröffnet die Reaktionsfolge **3** \rightarrow **4** \rightarrow **5** einen attraktiven Weg zu Triäfulven-Vorstufen. Wesentlich problematischer ist die Umsetzung **4** \rightarrow **6**, da Cyclopentadien (in Form von Cyclopentadienid) sehr leicht als Nucleophil eingesetzt werden kann, während «umgepolte elektrophile Cyclopentadiene» selten sind.

Schema 2:



In der Literatur sind bisher nur wenige geeignete trifunktionelle Cyclopropane beschrieben worden [17] [18]. Deshalb stellten wir im Rahmen des Synthese-

planes (**Schema 1**) zusätzlich zu den bekannten Verbindungen **3b** [19] und **3f** [17] die neuen Cyclopropane **3a** und **3c** bis **3e** her (**Schema 2**). Die Verbindungen **3a** und **3c** sind nach Seyferth [17] durch Umsetzung von Vinylacetat oder Vinylchlorid mit Trihalogenmethyl-phenyl-quecksilber bei erhöhter Temperatur zugänglich, während die Cyclopropane **3b** sowie **3d** und **3e** unter Phasentransferbedingungen [20] bereitet werden können. Dasselbe Verfahren kann zur Synthese von 1,1-Dibrom-2-trimethylsilyl-cyclopropan **3f** dienen, doch sind die Ausbeuten schlechter als bei der Anwendung der quecksilberorganischen Variante [17]. Die Struktur der dargestellten Cyclopropane **3** wird durch die spektroskopischen Daten bewiesen. Besonders charakteristisch sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, in welchen die Dreiring-Protonen auffallende ABX-Systeme erzeugen. Tabelle 1 zeigt, dass die geminale Kopplungskonstante $|J_{AB}|$ mit Abnahme der Elektronegativität des Substituenten X in der Reihe **3a** \rightarrow **3f** wie erwartet [21] abnimmt, während die vicinalen Kopplungskonstanten J_{AX} und J_{BX} in derselben Reihe zunehmen.

Tabelle 1: $^1\text{H-H}$ -Kopplungskonstanten der Cyclopropane **3**

Nr.	X	Hal	$ J_{AB} $	J_{AX}	J_{BX}
3a	OAC	Br	9,2	5,6	7,9
3b	OEt	Br	9,0	5,5	8,0
3c	Cl	Br	8,7	6,3	8,7
3d	S-C ₆ H ₅	Br	7,9	7,2	10,3
3e	S-CH ₃	Cl	7,5	7,4	10,0
3f	Si(CH ₃) ₃	Br	5,5	10,0	12,5

Typische Arbeitsvorschriften:

1,1-Dibrom-2-acetoxycyclopropan 3a: In einem 100 ml Kolben mit Rückflusskühler und Stickstoffüberleitung werden 15,8 g (30 mMol) Tribrommethyl-phenyl-quecksilber sowie 7,75 g (90 mMol) Vinylacetat in 35 ml abs. Benzol gelöst und während 3 Std. unter Stickstoff rückflusiert. Nach dem Abfiltrieren des ausfallenden C₆H₅HgBr und Abtrennen des Lösungsmittels destillieren aus dem zähflüssigen Rückstand bei $60^{\circ}/10^{-2}$ Torr 4,26 g = 60% **3a**. Bei 10^{-2} Torr liegt der effektive Siedepunkt von **3a** etwa bei 25° . Eine Überhitzung des Destillationsgutes ist notwendig, um das Produkt vollständig aus dem zähflüssigen Rückstand auszutreiben.

1,1-Dibrom-2-äthoxycyclopropan 3b*: In einem 250 ml Schliff-Erlenmeier mit Rückflusskühler und grossem Rührfisch werden 5,8 g (80 mMol) Vinyläthyläther, 360 mg (1,94 mMol) Tributylamin und 25,28 g (120 mMol) Bromoform vorgelegt. Unter starkem Rühren werden portionenweise 40 ml 50% ige Natriumhydroxidlösung bei RT. zugegeben. Innerhalb weniger Min. entsteht eine braune Emulsion. Nach 48 Std. wird die Reaktionslösung mit 100 ml Wasser und 100 ml Äther verdünnt. Nach Trennung der beiden Phasen wird die wässrige Phase 2mal mit 50 ml Äther extrahiert, und die vereinigten Ätherphasen werden 2mal mit 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat ge-

* eigene neue Vorschrift

trocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer bei 25°/60 Torr eingengt.

Das braune Rohprodukt wird bei 0,2 Torr/25° destilliert und danach an 500 g Kieselgel chromatographiert. Als Laufmittel verwendet man solange Petroläther, bis alles Bromoform eluiert ist, dann wird mit einem Gemisch von Petroläther : Methylenchlorid 4 : 1 gearbeitet: 8 g (41 %) farbloses, öliges Cyclopropan **3b**.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 2.009-0.78 und 2.621-0.80) für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 J. Krebs, A. Weber und M. Neuschwander: *Chimia* 35 (1981).
- 2 A. S. Kende und P. T. Izzo: *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 3587; 87 (1965) 1609.
- 3 E. D. Bergman und I. Agranat: *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 3587; *Tetrahedron* 22 (1966) 1275.
- 4 Y. Kitahara und M. Fumaniza: *Bull. Chem. Soc. Japan* 37 (1964) 1897; M. Ueno, I. Murata und Y. Kitahara: *Tetrahedron Letters* 1965, 2967.
- 5 T. Eicher und K. Eiglmeier: *Chem. Ber.* 104 (1971) 605.
- 6 R. Gompper, H. U. Wagner und E. Kutter: *Chem. Ber.* 101 (1968) 4123; R. Gompper, E. Kutter und H. U. Wagner: *Angew. Chem.* 78 (1966) 545.
- 7 T. Eicher und A. Löschner: *Z. Naturforschung b* 21 (1966) 295; T. Eicher und N. Pelz: *Chem. Ber.* 103 (1970) 2647; *Tetrahedron Letters* 1974, 1631.
- 8 B. Fölisch und P. Bürgle: *Tetrahedron Letters* 1965, 2661.
- 9 A. S. Kende, P. T. Izzo und P. T. Mac Gregor: *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 3359.
- 10 H. Prinzbach, D. Seip und U. Fischer: *Angew. Chem.* 77 (1965) 258; H. Prinzbach und U. Fischer: *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1669; H. Prinzbach: *Pure and Appl. Chem.* 28 (1971) 281.
- 11 W. M. Jones und R. S. Pyron: *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 1608; *Tetrahedron Letters* 1965, 479.
- 12 H. Schaltegger, M. Neuschwander und D. Meuche: *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 955; R. Kyburz, H. Schaltegger und M. Neuschwander: *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1037; M. Neuschwander und R. Iseli: *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 1061.
- 13 W. K. Schenk, R. Kyburz und M. Neuschwander: *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1099.
- 14 M. Neuschwander und A. Frey: *Chimia* 28 (1974) 119.
- 15 M. Neuschwander und W. K. Schenk: *Chimia* 29 (1975) 215.
- 16 W. E. Billups, A. J. Blakeney und W. T. Chamberlain: *J. Org. Chem.* 41 (1976) 3771.
- 17 D. Seyferth et al.: *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 4259; D. Seyferth und B. Prokai: *J. Org. Chem.* 31 (1966) 1702.
- 18 M. C. Deem: *J. Chem. Soc. D* 1969, 993.
- 19 V. S. Aksenov, V. A. Filimoshkina: *Chem. Abstr.* 83 (1975) 147154.
- 20 M. Makosza in: *Modern Synthetic Methods 1976* (Ed. R. Scheffold), Schweiz. Chemiker-Verband.
- 21 K. L. Williamson und C. R. Nicholson: *J. Org. Chem.* 86 (1964) 762.

Sur la formation «prébiotique» de peptides.

Influence d'azoles non condensés et particulièrement du triazole-1,2,4 sur la condensation d'acides α -aminés en milieu aqueux par les polyphosphates *

En hommage au Professeur Emile Cherbuliez à l'occasion de son 90e anniversaire

J. Rabinowitz** et A. Hampai***

Centre universitaire d'écologie humaine et des sciences de l'environnement, Université de Genève, CH-1211 Genève 4.

Abstract

With the addition of 1,2,4-triazole or imidazole to aqueous solutions 0.1 M in glycine and 0.1 M in trimetaphosphate at room temperature, pH range 6.7-8.9, the yield of triglycine is improved by a factor of 10 to 20; the best yields are obtained with 1,2,4-triazole. The yield of triglycine rises with the concentration of added 1,2,4-triazole. At pH 9.9-10.7, as in the case of imidazole, the addition of 1,2,4-triazole has no influence on the yield of triglycine.

The pH range of 6.7-8.9 is compatible with that of the primitive oceans. The possible mechanisms by which the yield of tri-

glycine is increased by imidazole and 1,2,4-triazole are discussed as well as the possible role these 2 azoles might have played during prebiotic chemical evolution.

La formation «prébiotique» de composés peptidiques comporte deux phases: la production d'acides α -aminés et la condensation de ces derniers. La possibilité de formation d'acides α -aminés sous l'influence de décharges électriques dans une atmosphère semblable dans sa composition à celle présumée pour l'atmosphère primitive (soit composée essentiellement de $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ou encore de $\text{CO} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$) a déjà été mise en évidence [1, 2]. Quant à la condensation «prébiotique» de ces acides aminés en peptides, on pourrait l'envisager comme ayant eu lieu dans les océans primitifs dont le pH est considéré comme ayant dû être compris entre 8 et 10 [1, 3]. Effectivement, on a

* Reçu le 22 décembre 1980.

** Adresse pour la correspondance: Dr Joseph Rabinowitz, Université de Genève, Centre universitaire d'écologie humaine et des sciences de l'environnement, CH-1211 Genève 4.

*** Laboratoire central de chimie clinique, division de pédiatrie, Hôpital cantonal, CH-1211 Genève 4.

constaté que, déjà à la température ordinaire, les acides α -aminés subissent en milieu aqueux dans la rangée des pH 7,6–8,9, en présence de polyphosphates linéaires ou cycliques, une condensation en peptides [4]. Cette réaction est nettement favorisée, tout spécialement en ce qui concerne le rendement en tripeptides, par divers dérivés hétérocycliques [5, 6] et en particulier par l'imidazole et le triazole-1,2,4 [5]. Il est très intéressant de constater que les polyphosphates aussi bien que l'imidazole sont également des produits dont la formation «prébiotique» est très probable [1, 5, 6].

Dans le présent mémoire, nous étudierons plus particulièrement l'influence du triazole-1,2,4 sur la formation de di- et de tri-peptides à partir d'acides aminés en milieu aqueux par l'action de polyphosphates et nous comparerons les nouveaux résultats avec ceux obtenus précédemment avec des azoles non condensés [5].

Dans le tableau 1, nous indiquons les conditions expérimentales et les rendements obtenus lorsqu'on ajoute certains de ces azoles à la solution aqueuse 0,1 M en glycine et 0,1 M en trimétaphosphate de Na. Remarquons que tout comme pour l'imidazole [5], il n'y a pas de formation de triglycine en présence de triazole-1,2,4 à pH 9,9–10,7. En ce qui concerne l'imidazole, on sait que le glycy-1-imidazole donne des tri- et poly-peptides dans la rangée de pH 6 à 9 uniquement [7], ce qui nous avait conduit à émettre l'hypothèse que cet imidazolide pourrait être un produit intermédiaire de notre réaction aux pH 7,0–9,0 [5]. Le dérivé correspondant du triazole-1,2,4 n'a pas encore, à notre connaissance, été préparé, et par conséquent, son comporte-

ment en milieu aqueux à divers pH n'est pas encore connu. Mais il n'est certes pas exclu que ce composé, soit le glycy-1-triazole-1,2,4 ou que des dérivés phosphorylés tels que le triphosphonato-1-triazole-1,2,4 ou le phosphonato-1-triazole-1,2,4 puissent se former au cours de la réaction et favoriser la formation de triglycine.

Notre méthode d'analyse par chromatographie d'une partie aliquote de chaque solution (analyseur d'acides aminés «Chromaspeak Rank Hilger» à intégrateur automatique, gradient de pH 2,2–11,3 environ) ne permet pas de séparer la tétraglycine éventuellement formée de la diglycine (les pics de ces deux produits sont confondus). Nous avons mis au point une méthode rapide (85 minutes environ au total) de séparation de la glycine, diglycine, triglycine, glycinamide et diglycinamide; dans la figure 1 nous représentons le chromatogramme de la solution 0,1 M en glycine, 0,1 M en trimétaphosphate et 1 M en triazole-1,2,4 après 20 jours à pH 8,6–8,9 (voir tableau 1).

Les données du tableau 1 nous permettent d'examiner l'effet de la concentration du triazole-1,2,4 sur le rendement en peptides et particulièrement en triglycine d'une part, et l'effet du pH sur ce rendement d'autre part. Comme dans le cas avec l'imidazole [5], le rendement en triglycine augmente lorsque la concentration en triazole-1,2,4 devient plus élevée (rendement de 7% en triglycine lorsque la solution est 1 M en triazole-1,2,4) et comme nous l'avons mentionné plus haut, il ne se forme pas de triglycine à pH 9,9–10,7.

On sait que l'imidazole est un catalyseur de transfert des groupements phosphate [8] et acyle [9] dans des

Tableau 1: Formation de diglycine et de triglycine, à 20° après 20 jours à pH 6,7–8,9 et 9,9–10,8 à partir de solutions aqueuses 0,1 M en glycine et 0,1 M en trimétaphosphate, additionnées ou non d'azoles avec ou sans $MgCl_2$ à diverses concentrations.

Composés ajoutés	pH du mélange	pH de la réaction rangée ^a	Rendement en % par rapport à la glycine initiale		
			Diglycine	Triglycine	Glycinamide
–	6,0	8,4–8,9	8,7	< 0,5	0,6
Pyrrrole 0,3 M	8,2	8,2–8,6	9,2 ^b	< 0,5 ^b	0,6 ^b
Pyrazole 0,3 M	5,9	7,9–8,9	14,6 ^b	< 0,5 ^b	0,5 ^b
Imidazole 0,3 M	8,8	8,1–8,9	18,8 ^b	3,4 ^b	3,8 ^{b,c}
Imidazole 0,3 M + $MgCl_2$ ^d 0,1 M	~ 8,5	8,4–8,6	17,8 ^b	3,2 ^b	4,5 ^{b,c}
Imidazole 0,3 M	8,8	10,4–10,8	12,6 ^b	< 0,5 ^b	2,8 ^{b,c}
Triazole-1,2,4 0,1 M	6,0	8,3–8,9	8,7	~ 1,4	0,6
Triazole-1,2,4 1 M	6,0	8,6–8,9	19,3	7,0	3,0 ^c
Triazole-1,2,4 1 M + $MgCl_2$ ^d 0,1 M	5,4	7,6–8,9	19,4	5,7	3,5 ^c
Triazole-1,2,4 0,3 M	6,0	7,9–8,0 ^e	6,4	0,7	0,2
Triazole-1,2,4 0,3 M	6,0	8,6–8,9	19,8	4,5	2,1 ^c
Triazole-1,2,4 0,3 M + $MgCl_2$ ^d 0,1 M	5,1	6,7–8,9	23,6 ^b	5,5 ^b	3,2 ^{b,c}
Triazole-1,2,4 0,3 M	6,0	9,9–10,7	9,0	< 0,5	4,7

a Le pH est amené au début au pH de droite avec NH_3 conc. et ajusté tous les jours à cette même valeur avec la même solution; le chiffre de gauche représente le pH minimum mesuré au cours de cette période.

b Résultats tirés de [5].

c En outre, 0,5 à 1,0% de diglycinamide.

d Apparition d'un précipité de plus en plus abondant de phosphate ammoniaco-magnésien au cours de la réaction.

e La réaction en présence de triazole-1,2,4 0,3 M est nettement plus lente lorsque le pH maximum (chiffre de droite) en cours de réaction est de 8,0 au lieu de 8,9.

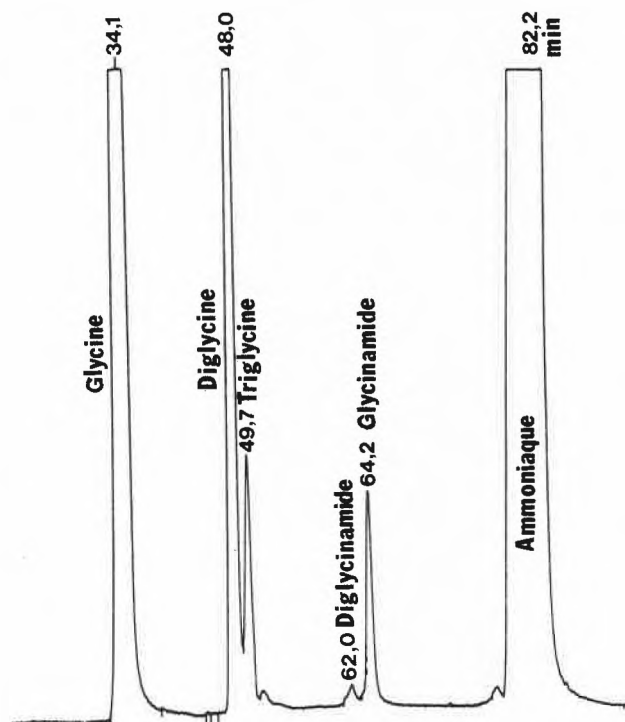


Fig. 1: Chromatogramme d'une partie aliquote provenant du mélange réactionnel aqueux glycine 0,1 M + trimétaphosphate 0,1 M + triazole-1,2,4 1 M, après 20 jours à 20° et à pH 8,6-8,9.

réactions biochimiques modèles et son noyau joue un rôle important dans la biochimie des organismes contemporains (constituant d'acides aminés, de bases puriques, nucléosides, nucléotides, etc.); on l'obtient aussi, ainsi que certains de ses dérivés, par des réactions simulant les conditions qui auraient pu exister sur la terre

primitive [10]. En ce qui concerne le triazole-1,2,4, qui est moins basique (pK_a basique = 1; pK_a acide ~ 10) que l'imidazole (pK_a basique = 6,95, pK_a acide = 14,52), il ne joue pratiquement aucun rôle dans les processus biochimiques actuels et son éventuelle signification en chimie prébiotique ainsi que le ou les mécanismes par lesquels il active la formation de tripeptides dans la réaction décrite doivent être encore élucidés.

Le triazole-1,2,4 permet néanmoins, dans cette réaction de condensation d'acides aminés induite par le trimétaphosphate en milieu aqueux, d'obtenir des rendements encore supérieurs qu'en présence d'imidazole, et cela à température ordinaire et à des pH (7-9) compatibles avec celui des océans primitifs (et actuels).

Les auteurs remercient les professeurs H. Greppin et P. Moeschler de l'Université de Genève de leur intérêt pour ce travail.

Bibliographie

- 1 J. Rabinowitz: *Chimia* 25 (1971) 54.
- 2 R. A. Kerr: *Science* 210 (1980) 42.
- 3 H. D. Holland: *The Chemistry of the Atmosphere and the Oceans*, Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York 1978.
- 4 J. Rabinowitz, J. Flores, R. Krebsbach et G. Rogers: *Nature* 224 (1969) 795; *J. Rabinowitz: Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2663; 53 (1970) 1350.
- 5 J. Rabinowitz et A. Hampai: *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1842; 62 (1979) 829; 63 (1980) 962.
- 6 J. Rabinowitz et A. Hampai: *Chimia* 32 (1978) 465.
- 7 A. L. Weber et J. C. Lacey, jr.: *Biochim. Biophys. Acta* 349 (1974) 226.
- 8 A. L. Weber et J. C. Lacey, jr.: *J. Mol. Evolution* 6 (1975) 309.
- 9 E. Stephen-Sherwood, E. Odom et J. Oro: *J. Mol. Evolution* 1 (1971) 112; 3 (1974) 323; etc.
- 10 J. P. Ferris, R. A. Sanchez et L. E. Orgel: *J. Mol. Biology* 33 (1968) 693; etc.

Vortragsreferate

Chemische Gesellschaft Zürich

19. November 1980

Prof. Dr. J. H. Ammeter, Institute of Inorganic Chemistry, University of Zürich, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich.

Electronic and Stereochemical Lability in Metal Complexes.

Orbital (Near) Degeneracy and Electronic Lability

Molecular systems with unbalanced occupation of energetically close lying orbitals show pronounced sensitivity of all electronic properties towards external perturbations, caused by (real or avoided) crossings of potential surfaces in the vicinity of the absolute minimum [1]. In condensed phases one observes a characteristic dependence of electronic observables on the nature of the solid or liquid solvent, on pressure and on temperature. Abundant examples for electronic lability are found in transition metal complexes exhibiting *Jahn-Teller* activity [2-6], spin crossovers [7-9], mixed valence [10-13], exchange couplings [14-17] and other types of accidental electronic degeneracies [18]:

In the four latter cases the active coordinate \vec{R} is usually non-degenerate, i.e. for a discussion of the electronic properties a one-dimensional cross section through the $3N-6$ dimensional potential energy surface $E(\vec{R})$, is usually sufficient. In the *Jahn-Teller* case the active coordinate \vec{R} is normally at least twofold degenerate.

The nature of the vibronic ground state of an electronically labile system depends both on the relevant potential parameters (force constants for the two minima, barrier height B , electronic coupling J , nuclear displacement ΔR and energetic asymmetry δ) and on the effective mass associated with the active mode R , i.e. on the zero point energy (relative to B) and on the zero point amplitude a (relative to ΔR). In the case of small zero point effects ($ZPE \ll B$, $a \ll \Delta R$) localized behaviour, in the case of large zero point effects ($ZPE \gtrsim B$, $a \gtrsim \Delta R$) delocalized behaviour is expected [1]. In the case of two or more dimensions the situation is somewhat different since the minimum energy pathway between equivalent minima no longer leads through the crossing point E_0 ; now the size of the angular barriers relative to the ZPE decides about the rigidity or fluxionality of the circular coordinate [2].

Table 1:

Classification	Origin of crossings	Symmetry of \vec{R}	Typical examples
Jahn-Teller Effect	Symmetry	Mostly degenerate	Many cubic ML_4 or ML_6 complexes
Spin crossover	$\Delta E^{(1el)} \approx \Delta E^{(2el)}$	Totally symmetric	$Fe(II)L_6 / Fe(III)L_6$
Exchange coupling	Weakness of coupling between quasilocalized Subsystems	Totally symmetric	$Cu(II) \leftarrow L \rightarrow Cu(II)$
Mixed valence		Anti-symmetric	$Ru(II)-L-Ru(III)$
Others	"Accidental"	Totally symmetric	$Co(II)O_2N_2 + L$

Table 2: Vibronic ground state characteristics of various orbitally degenerate metal complexes at 4K in solid solutions

Examples	Manganocenes	LS d^5 and d^7 metallocenes	$d^1 MX_4$	$d^9 ML_6$	$d^5 MX_6$	
Orbitally degenerate paramagnetic complex	$Mn(cp)_2$ $Mn(R_n cp)_2$	$Mn(cp)_2 LS$ $Fe(cp)_2^+$	$Co(cp)_2$ $Ni(cp)_2^+$	VCl_4	CuL_6^{2+} $L = H_2O, NH_3$	$V(CO)_6$
diamagnetic host lattices and solvents	$M(cp)_2, M(R_n cp)_2$ $M(cp)_2^+ X^-$ rare gases, organic solvents	$M=Fe, Ru, Mg, Os$ $M=Co, Rh$	$CCl_4, TiCl_4$ $GeCl_4, SnCl_4$ $CBr_4, org. s.$	ZnL_6^{2+} MgL_6^{2+} H_2O	$Cr(CO)_6$ $Mo(CO)_6$ $W(CO)_6$	
degeneracy type	spin crossover		Jahn-Teller activity			
coupling case (dim.)	$A \times a (1)$		$E \times e (2)$		$T \times e, t (2+3)$	
symmetry	D_{5h}, D_{5d}		T_d	O_h		
ground state	${}^2E_2 \rightleftharpoons {}^6A_1$	${}^2E_2(a_1^2 e_2^3)$	${}^2E_1(a_1^2 e_2^4 e_1^1)$	${}^2E(e^1)$	${}^2E(t_2^6 e^3)$	${}^2T_2(t_2^5)$
Linear JT coupling	–	$k^2 \sim 1/2$	$k^2 \sim 1$	$k^2 \sim 3$	$k^2 \sim 10$	$k^2 < 1$
second order JT significant?	–	no	small	yes	?	
first order spin-orbit coupling in open shell?	–	yes	no	no	yes	
behaviour at 4K	localized	delocalized	delocalized	localized	localized	
ground state	adiabatic	vibronic	vibronic	adiabatic	?	
ν -change with δ	discontinuous	continuous (strong)	continuous (weak)	discontinuous	continuous (weak)	

By systematic studies of the solvent-dependence of electronic observables (e.g. EPR parameters, magnetic susceptibility, optical spectra) of labile systems at sufficiently low temperature one can characterize the nature of the vibronic ground state and estimate the size of the relevant potential parameters.

Solvent effects in liquid and solid solutions

In the case of weakly interacting nonpolar solvents the solvent effects can be described by an additive lattice potential V_L [1, 19]. In the case of liquid solutions V_L is time-dependent, i.e. the solvents will have a broadening or an averaging effect on observable quantities, depending on the time scale of the experiment. Therefore it is more advantageous to study solid solutions. In the case of (near-) degeneracy the asymmetry parameter of the free molecule is zero (very small). The addition of a smooth solvent potential $V_L(R)$ will therefore have the strongest (relative!) influence on δ unless V_L happens to be symmetric with respect to the active coordinate R with origin at the (avoided) crossing point [19]. This gives a handle for the experimental investigation of the nature of the vibronic ground state of orbitally degenerate systems as a function of δ (with the other potential parameters kept approximately fixed): The electronically labile system is diluted in a large series of solid solvents (frozen

solutions or doped single crystals or powders) and the δ -dependence of electronic ground state observables is determined by spectroscopy (e.g. EPR, Mössbauer) or magnetic susceptibility. Of course a well defined substitutional site in an isostructural molecular host crystal lattice allows the best quantitative estimate of the solvent potential $V_L(R)$, e.g. from empirical force fields for nonbonded interactions [20]. It is, however, essential to note that important qualitative information on the ground potential parameters of electronically labile complexes can result already from the general characteristics of the solvent- and temperature dependence of electronic observables P (continuous or discontinuous), because $V_L(R)$ will always have a component along the active coordinate(s) R_i of the solute molecule; the contributions of V_L along all the remaining inactive modes do not influence the electronic properties to a large extent. We have studied pentagonal d^5 and d^7 sandwich complexes, tetrahedral VCl_4 (d^1), octahedral copper (II) complexes with CuN_6 and CuO_6 chromophores (d^9) and octahedral $V(CO)_6$ (d^5) in large series of liquid and solid host systems by optical spectroscopy, magnetic susceptibility and EPR between 4K and room temperature. Characteristic differences in the behaviour of the EPR spectra under variations of the host lattice and of the temperature could be observed which can be explained in terms of differences

in the vibronic coupling type ($A \times a$ vs. $E \times e$ vs. $T \times e, t$), of the strength of linear and/or quadratic Jahn-Teller coupling and of the effects produced by spinorbit coupling.

The following examples are discussed and compared with each other (Table 2):

1. ${}^6A \rightleftharpoons {}^2E$ spin crossover of manganocenes [24, 19]
2. $E \times e$ type Jahn-Teller molecules with
 - a) fivefold symmetry: d^5 and d^7 metallocenes [25-27, 19]
 - b) tetrahedral symmetry: VCl_4 [21]
 - c) octahedral symmetry: six-coordinate Cu(II) complexes [22]
3. $T \times e, t$ type Jahn-Teller molecule: $V(CO)_6$ [23]

Summarized by the author

References

- 1 *J.H. Ammeter*: *Nouv. J. Chim.*, **4** (1980) 631.
- 2 *M.D. Sturge*: *Solid State Phys.*, **20** (1968) 91.
- 3 *R. Englman*, "The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals", (Wiley, New York, 1972).
- 4 *D. Reinen* and *C. Friebel*: *Structure and Bonding* Vol. **37** (1979) 1.
- 5 *I.B. Bersuker*: *Coord. Chem. Rev.*, (1975) 357.
- 6 *M.C.M. O'Brien*: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 281** (1964) 323.
- 7 *P. Gütllich*: *J. Physique*, **40**, Colloque C2, C2-378 (1979).
- 8 *E. König*: *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **76**, (1976) 975.
- 9 *R. Morassi*, *I. Bertini* and *L. Sacconi*: *Coord. Chem. Rev.*, **11** (1973) 343.
- 10 *M.B. Robin* and *P. Day*: *Adv. Inorg. and Radiochem.*, **10** (1967) 247.
- 11 *S.B. Piepho*, *E.R. Krausz* and *P.N. Schatz*: *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 2996 and *S.B. Piepho*: *Nouv. J. Chim.*, **4** (1980).
- 12 *T.J. Meyer*: *Accounts Chem. Res.*, **11** (1978) 94 and *Chem. Phys. Lett.*, **64** (1979) 417.
- 13 *G.C. Allen* and *N.S. Hush*: *Progr. Inorg. Chem.*, **8** (1967) 357.
- 14 *W.E. Hatfield*: *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 2107.
- 15 *H.U. Güdel*, *U. Hauser* and *A. Furrer*: *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 2730.
- 16 *P.J. Hay*, *J.C. Thibeault* and *R. Hoffmann*: *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 4884.
- 17 *O. Kahn* and *B. Briat*: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **7** (1976) 268.
O. Kahn and *M.F. Charlot*: *Nouv. J. Chim.*, **4** (1980).
- 18 *C. Daul*, *C.W. Schlöpfer* and *A. v. Zelewsky*: *Structure and Bonding* **36** (1979) 129.
- 19 *J.H. Ammeter*: *J. Magn. Reson.*, **30** (1978) 299.
- 20 See e.g.: *S.R. Niketic* and *K. Rasmussen*: "The consistent force field: a documentation" (Lecture notes in chemistry, Vol. 3, Springer-Verlag, Berlin 1977).
- 21 *E.R. Deiss*: Dissertation ETH (1980).
- 22 a) *J.H. Ammeter*, *H.B. Bürgi*, *E. Gamp*, *V. Meyer-Sandrin* and *W.P. Jensen*: *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 733.
b) *E. Gamp*: Dissertation ETH (1980).
- 23 *R. Bucher*: Dissertation ETH (1977).
- 24 *J.H. Ammeter*, *R. Bucher* and *N. Oswald*: *J. Amer. Soc.*, **96** (1974) 7833.
- 25 *J.H. Ammeter* and *J.D. Swalen*: *J. Chem. Phys.*, **57** (1972) 678.
- 26 *J.H. Ammeter* and *J.M. Brom*: *Chem. Phys. Lett.*, **27** (1974) 380.
- 27 *J.H. Ammeter*, *N. Oswald* and *R. Bucher*: *Helv. Chim.* **58** (1975) 671.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

26. November 1980

Prof. Dr. *A. Lattes*, Laboratoire des Composés Azotés Polyfonctionnels, Université Paul Sabatier, Toulouse

La récupération Assistée du Pétrole ou «Prendre le Pétrole là où il se trouve»

Il existe plusieurs stades de récupération du pétrole:

- la récupération primaire, mettant en jeu des procédés de production qui n'agissent que sur le puisage, et non le drainage (jaillissement spontané, pompage, etc...)
- la récupération secondaire, qui consiste essentiellement en un drainage mécanique du gisement, sans action physiochimique sur le pétrole (injections d'eau, de gaz...)
- la récupération tertiaire qui permet d'améliorer le drainage en modifiant l'état de l'huile (injection d'eau améliorée, de gaz miscible, réchauffage...)

Les méthodes d'injection de fluide posent de nombreux problèmes techniques en raison des interactions solide-liquide, liquide-liquide, des phénomènes mécaniques rencontrés (digitation).

L'action des additifs (tensioactifs et polymères hydrosolubles) permet d'intervenir sur ces différents facteurs et d'augmenter les quantités récupérées. C'est ainsi que de nombreuses études ont montré l'intérêt de l'utilisation de solutions colloïdales, les microémulsions, qui, injectées dans les puits et poussées par des solutions aqueuses de polymères, facilitent la récupération. Des techniques empiriques permettent d'optimiser ces méthodes en définissant des systèmes donnant les tensions interfaciales les plus basses et augmentant l'aptitude de solubilisation de l'huile.

L'utilisation de ces additifs en grande quantité doit se traduire par d'énormes répercussions sur la chimie organique industrielle. D'autres procédés sont également envisagés car il n'existe pas de solution unique et chaque exploitation doit faire l'objet d'études techniques et économiques préalables.

L'application sur champ des méthodes mises au point au laboratoire montre l'intérêt de ces procédés qui permettent un accroissement souvent spectaculaire de la production. Autoréfé

Angewandte Chemie / Ingenieurwesen

Einfluss des externen Stofftransportes auf die Kinetik katalytischer Hydrierungen in der Sumpffphase



G. Gut



T. Bühlmann

Techn. chem. Laboratorium ETH, CH-8092 Zürich

Abstract

A theoretical analysis of hydrogenation reactions in a catalytic slurry reactor has been attempted. Based on the assumption that chemical reactions obey the Langmuir-Hinshelwood theory with adsorption of hydrogen and substrate on different active sites of the catalyst's surface, the influence of external mass transfer on kinetics is discussed. Expressions are given for the isothermal, external effectiveness factor η_H for hydrogen, and η_A for substrate in terms of observable quantities. By means of practical examples, it is demonstrated how the model can be used.

Die Kinetik von Dreiphasensystemen, insbesondere von Flüssigphasenhydrierungen in der Sumpffphase, kann durch Transportschritte maskiert sein. In den letzten Jahren wurde daher von einer Reihe von Autoren die Kinetik solcher Systeme für chemische Reaktionen mit definierter Reaktionsordnung analysiert [1-5]. In Ergänzung hiezu wird nachfolgend eine Methode vorgestellt die es erlaubt, auch für Systeme mit variabler Reaktionsordnung den Einfluss von Filmkonzentrationsgradienten auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu erfassen.

Als Beispiel wird eine Flüssigphasenhydrierung an einem feinteiligen, in der Flüssigkeit suspendierten Katalysator gewählt. Für die Analyse werden die Transportschritte des Wasserstoffes wie auch diejenigen der flüssigen Reaktanden gemäss Abb.1 betrachtet. Als Basis für die Modellentwicklung wird eine Hydrierung entsprechend der stöchiometrischen Gleichung (1) angenommen:

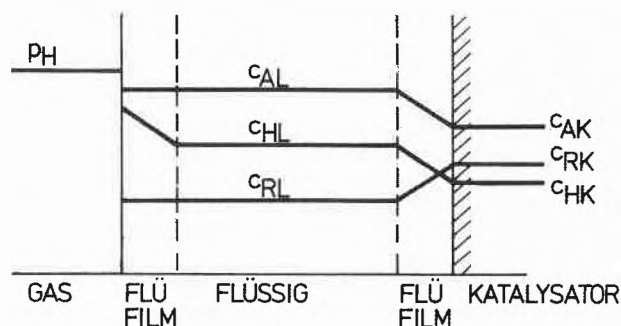


Abb. 1: Konzentrationsprofile der Reaktionsteilnehmer. H = Wasserstoff; A = Edukt; R = Produkt.

Aufgrund von Gleichung (1) ergibt sich als kinetisches Modell für die Oberflächenreaktion Gleichung (2) [6]:

$$-r_H = -\nu r_A = \nu m_K \eta k^* \left(\frac{K_A c_{AK}}{K_A c_{AK} + K_R c_{RK}} \right) \left(\frac{K_H c_{HK}}{1 + K_H c_{HK}} \right) \quad (2)$$

In Gleichung (2) entsprechen c_{AK} , c_{RK} und c_{HK} den Konzentrationen von Edukt A, Produkt R und Wasserstoff H an der äusseren, geometrischen Katalysatoroberfläche. Für die nachfolgenden Betrachtungen wird angenommen, die Katalysatorpartikel seien so klein (oder unporös), dass keine ins Gewicht fallende Konzentrationsgradienten im Katalysatorkorn auftreten können ($\eta = 1$ in Gleichung 2).

1. Transport des Wasserstoffes

Um reagieren zu können, muss der Wasserstoff durch Diffusion die beiden Grenzflächen um die Gasblase und das Katalysatorkorn passieren. Die Transportgeschwindigkeit durch diese Grenzfilme muss daher zur chemischen Reaktion auf der aktiven Katalysatoroberfläche in Beziehung gebracht werden.

Bezüglich Oberflächenreaktion wird experimentell oft gefunden, dass das Edukt A wesentlich stärker adsorbiert wird als das Produkt R. Bis zu hohen Umsätzen gilt daher oftmals die Beziehung $K_A c_{AK} \gg K_R c_{RK}$; in diesem Konzentrationsbereich verläuft die Hydrierung nach nullter Ordnung bezüglich Edukt A; Gleichung (2) vereinfacht sich zu (3). Falls dies nicht gilt, kann für $-r_H$ die Anfangsgeschwindigkeit verwendet werden.

$$-r_H = -v_{rA} = v_{mK} k^* \left(\frac{K_H c_{HK}}{1 + K_H c_{HK}} \right) \quad (3)$$

Die Absorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes ist gegeben durch Gleichung (4), der Transport zur äusseren geometrischen Katalysatoroberfläche durch (5) und die Wasserstofflöslichkeit durch (6):

$$-r_H = k_{HL} a (c_{Hi} - c_{HL}) \quad (4)$$

$$-r_H = k'_{HL} a_K (c_{HL} - c_{HK}) \quad (5)$$

$$p_H = H c_{Hi} \text{ (Gesetz von Henry)} \quad (6)$$

Die Wasserstoffkonzentration an der Katalysatoroberfläche c_{HK} ergibt sich aus Gleichung (4–6) zu:

$$c_{HK} = \frac{p_H}{H} - \frac{-r_H}{k_{HL} a} - \frac{-r_H}{k'_{HL} a_K} \quad (7)$$

Gleichung (3) und (7) stellen zusammen den kinetischen Ausdruck dar. Hierbei entspricht $-r_H$ der beobachtbaren Wasserstoffverbrauchsgeschwindigkeit. Liegt keine Reaktionshemmung durch Stofftransport vor, so gilt: $-r_H/k_{HL} a \rightarrow 0$; $-r_H/k'_{HL} a_K \rightarrow 0$ bzw. $c_{HK} = c_{HL} = c_{Hi} = p_H/H$, und Gleichung (3) wird zu (8), d.h. die Hydriergeschwindigkeit wird allein durch die chemische Reaktion auf der Katalysatoroberfläche $-r_{Ho}$ bestimmt:

$$-r_{Ho} = v_{mK} k^* \left(\frac{K_H p_H/H}{1 + K_H p_H/H} \right) \quad (8)$$

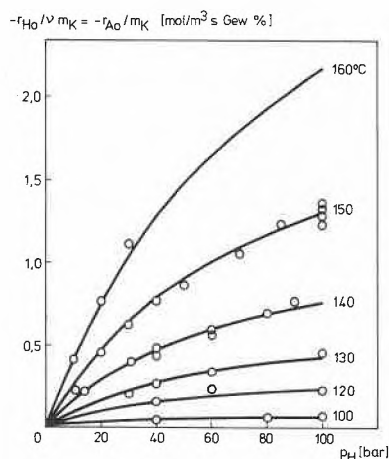


Abb.2: Hydrierung von o-Kresol an Nickel. Zeitlicher Eduktverbrauch in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck für verschiedene Temperaturen.

Punkte = experimentelle Werte; Kurven = Simulation, Gleichung (8). $k^* = 1,18 \times 10^8 \exp -10437/T$; $K_H = 4,8 \times 10^{-3} \exp 2887/T$.

In Abb.2 ist der zeitliche Wasserstoffverbrauch $-r_{Ho}$ in Abhängigkeit vom Druck für das Beispiel der Hydrierung von o-Kresol zu 2-Methylcyclohexanol an einem Nickelkatalysator aufgetragen. Es ist daraus ersichtlich, dass die Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoff je nach Temperatur und Wasserstoffdruck zwischen $0 \leq n \leq 1$ liegt. Solche Abhängigkeiten sind

charakteristisch für eine Vielzahl katalytischer Hydrierungen. Aufgrund solcher $-r_H = f(p_H)$ -Kurven, wie sie in Abb.2 dargestellt sind, kann aber nicht zum vornherein entschieden werden, ob Konzentrationsgradienten in den Filmen vorliegen oder nicht; vielmehr müssen dazu die Transportkoeffizienten $k_{HL} a$ und $k'_{HL} a_K$ nach bekannten Methoden berechnet oder gemessen werden [1–6].

Gleichung (7) kann durch Division mit $p_H/H = c_{Hi}$ in dimensionslose Form gebracht werden:

$$\frac{c_{HK}}{c_{Hi}} = \frac{c_{HK}}{p_H/H} = 1 - \frac{-r_H}{k_{HL} a c_{Hi}} - \frac{-r_H}{k'_{HL} a_K c_{Hi}} \quad (9)$$

oder umgeformt:

$$\frac{c_{HK}}{c_{Hi}} = 1 - \frac{-r_H}{c_{Hi}} \left(\frac{1}{k_{HL} a} + \frac{1}{k'_{HL} a_K} \right) = 1 - \eta_H Da \quad (10)$$

c_{HK}/c_{Hi} entspricht dem totalen Konzentrationsgradienten Gas/Feststoff. Der dimensionslose Parameter $\eta_H Da$ enthält nur messbare Grössen und ist wie folgt definiert:

$$\eta_H Da = \frac{\text{gemessene Reaktionsgeschwindigkeit}}{\text{Stofftransportgeschwindigkeit}} \quad (11)$$

Gleichung (7) unter Berücksichtigung von (10) in (3) eingesetzt, ergibt nach Umformen:

$$-r_H = v_{mK} k^* \left[\frac{K_H c_{Hi} (1 - \eta_H Da)}{1 + K_H c_{Hi} (1 - \eta_H Da)} \right] \quad (12)$$

Nach Carberry [7] ist der Ausnutzungsfaktor η_H durch Gleichung (13) definiert:

$$\eta_H = \frac{r_H}{r_{Ho}} = \frac{\text{Geschwindigkeit mit Stofftransporthemmung}}{\text{Geschwindigkeit ohne Stofftransporthemmung}} \quad (13)$$

In Gleichung (13) ist r_H durch (12) und r_{Ho} durch (8) festgelegt. Unter isothermen Bedingungen (kein ΔT zwischen Katalysatorkorn und Flüssigkeitskern), was bei Flüssigphasenhydrierungen an feinen Katalysatorpartikeln meist zutrifft, gilt:

$$\eta_H = \frac{r_H}{r_{Ho}} = \frac{(1 + K_H c_{Hi}) (1 - \eta_H Da)}{1 + K_H c_{Hi} (1 - \eta_H Da)} \quad (14)$$

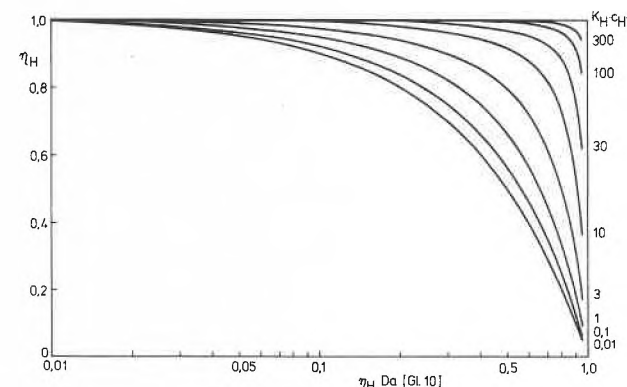


Abb.3: Isothermer Filmausnutzungsfaktor (η_H) für Wasserstoff in Funktion messbarer Grössen, Gleichung (10), (14).

In Abb. 3 ist η_H gegen $\eta_H Da$ entsprechend Gleichung (14) mit $K_H p_H/H = K_H c_{Hi}$ als Parameter aufgetragen. Daraus lässt sich der gesuchte Ausnutzungsfaktor η_H , der ein Kriterium für die Reaktionshemmung durch Konzentrationsgradienten des Wasserstoffes darstellt, bestimmen und hieraus r_{Ho} berechnen.

2. Transport des Substrates

Falls unter konstantem Wasserstoffdruck hydriert wird und die Wasserstofflöslichkeit c_{Hi} nicht stark vom Umsatz x_A abhängt, kann für Gleichung (2) mit $\eta = 1$ geschrieben werden:

$$\frac{-r_H}{v} = -r_A = m_K k \left(\frac{K_A c_{AK}}{K_A c_{AK} + K_R c_{RK}} \right) \quad (15)$$

Es sei vermerkt, dass die kinetische Konstante k in Gleichung (15) entsprechend (3) vom Wasserstoffdruck abhängt. Der Transport von Edukt A zum Katalysator ist durch Gleichung (16), der Wegtransport von Produkt R durch (17) gegeben:

$$-r_A = k_{AL} a_K (c_{AL} - c_{AK}) \quad (16)$$

$$-r_A = k_{RL} a_K (c_{RK} - c_{RL}) \quad (17)$$

Wird angenommen, dass Edukt und Produkt gleich schnell diffundieren, so wird $k_{AL} = k_{RL}$. Die entsprechenden Konzentrationen an der Katalysatoroberfläche c_{AK} und c_{RK} ergeben sich dann aus Gleichung (16) und (17) zu:

$$c_{AK} = c_{AL} - \frac{-r_A}{k'_{AL} a_K} \quad (18)$$

$$c_{RK} = c_{RL} + \frac{-r_A}{k'_{AL} a_K} \quad (19)$$

Die Gleichungen (15, 18, 19) stellen zusammen den kinetischen Ausdruck dar. Mit dem Umsatz x_A als Variable kann für $c_{AL} = c_{AL0} (1 - x_A)$ und für $c_{RL} = c_{AL0} x_A$ geschrieben werden, bzw. für (18) und (19) in dimensionsloser Form:

$$\frac{c_{AK}}{c_{AL}} = 1 - \frac{-r_A}{k'_{AL} a_K c_{AL0} (1 - x_A)} = 1 - \frac{\eta_A Da}{1 - x_A} \quad (20)$$

$$\frac{c_{RK}}{c_{RL}} = 1 + \frac{-r_A}{k'_{AL} a_K c_{AL0} x_A} = 1 + \frac{\eta_A Da}{x_A} \quad (21)$$

In den vorstehenden Gleichungen entspricht $-r_A$ der gemessenen Geschwindigkeit für den Verbrauch des Eduktes A. Werden c_{AK} und c_{RK} in Gleichung (15) unter Berücksichtigung von (20) und (21) substituiert, so erhält man für die stofftransportmaskierte Reaktionsgeschwindigkeit:

$$-r_A = m_K k \left[\frac{K_A c_{AL} [1 - (\eta_A Da / (1 - x_A))]}{K_A c_{AL} [1 - (\eta_A Da / (1 - x_A))] + K_R c_{RL} [1 + (\eta_A Da / x_A)]} \right] \quad (22)$$

Für die reine, stofftransportunabhängige Oberflächenreaktion gilt:

$$-r_{Ao} = m_K k \left[\frac{K_A c_{AL}}{K_A c_{AL} + K_R c_{RL}} \right] \quad (23)$$

Wird Gleichung (22) durch (23) dividiert, für $K_R/K_A = Q$, für:

$$Q \left(\frac{x_A}{1 - x_A} \right) = \kappa \quad (24)$$

und für:

$$\left(1 + \frac{\eta_A Da}{x_A} \right) \left(1 - \frac{\eta_A Da}{1 - x_A} \right)^{-1} = \Phi \quad (25)$$

gesetzt, so ergibt sich nach Umformen für den Ausnutzungsfaktor η_A unter Voraussetzung isothermer Bedingungen folgende Gleichung:

$$\eta_A = \frac{r_A}{r_{Ao}} = \left(\frac{1 + \kappa}{1 + \kappa \Phi} \right) \quad (26)$$

In Abb. 4 ist η_A gegen Φ mit κ als Parameter aufgetragen. Daraus lässt sich der gesuchte Ausnutzungsfaktor η_A bei bekannten $k'_{AL} a_K$ -Werten für ein gegebenes Reaktionssystem bestimmen.

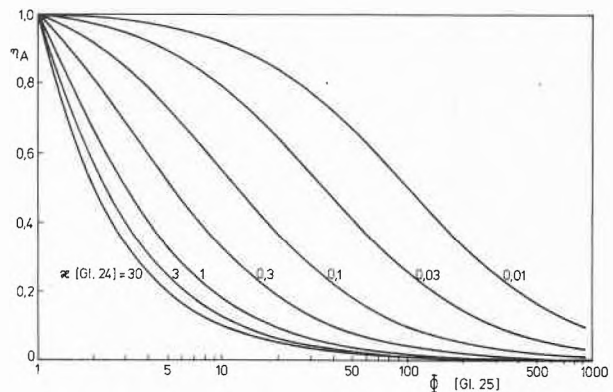


Abb. 4: Isothermer Filmausnutzungsfaktor (η_A) für den Substratverbrauch in Funktion messbarer Größen, Gleichung (20), (21), (26).

3. Anwendungsbeispiele

Zur Illustration werden zwei Anwendungsbeispiele gegeben; die Daten wurden [8] entnommen.

Beispiel 1 (Ausnutzungsfaktor für Wasserstoff):

$T = 120^\circ\text{C}$; $c_{Hi} = 0,1097 \text{ kmol/m}^3$; $-r_H = 1,97 \text{ mol/m}^3 \text{ s}$; $N = 2500 \text{ upm}$; $k_{HL} a = 0,773 \text{ s}^{-1}$; $k'_{HL} a_K = 193,5 \text{ s}^{-1}$; $K_H = 15,1 \text{ m}^3/\text{kmol}$.

$$\eta_H Da = \frac{1,97}{109,7} \left(\frac{1}{0,773} + \frac{1}{193,5} \right) = 0,023 \quad (10)$$

Aus Abb. 3 bzw. über Gleichung (14) erhält man mit $K_H c_{Hi} = 1,66$ als Parameter für $\eta_H = 0,99$ bzw. für $r_{Ho} = r_H/\eta_H = 1,98 \text{ mol/m}^3 \text{ s}$. Befund: der Transportwiderstand des Wasserstoffes liegt in der Größenordnung des Messfehlers und darf vernachlässigt werden.

Annahme: Obige Daten wären bei einer Rührerdreh-

zahl $N = 1000$ upm und $k_{HL} a = 0,05 \text{ s}^{-1}$ gemessen worden. Es ergeben sich die Werte $\eta_H Da = 0,358$; aus Abb. 3 bzw. Gleichung (14) folgt für $\eta_H = 0,83$ und für $r_{H_0} = 2,38 \text{ mol/m}^3 \text{ s}$. Befund: die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Absorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes mitbestimmt.

Beispiel 2 (Ausnutzungsfaktor für Substrat):

Die kinetischen Daten sind Abb. 2 in [8] entnommen; $T = 150^\circ\text{C}$; $c_{AL0} = 8,63 \text{ kmol/m}^3$; $Q = 0,131$; $m_K k_1 = 6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei $p_H = 40 \text{ bar} = \text{konstant}$ ist näherungsweise* gegeben durch:

$$-r_A = c_{AL0} \frac{dx_A}{dt} = c_{AL0} m_K k_1 \left[1 + Q \left(\frac{x_A}{1-x_A} \right) \right]^{-1} \quad (26)$$

Unter Annahme der Gültigkeit von Gleichung (48) und (49) in [8] ergibt sich für die Berechnung von:

$$k'_{AL} a_K = \frac{24 D_A W}{d_p^2 \rho_P} \quad (27)$$

Mit den Werten $D_A = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; $\rho_P = 2700 \text{ kg/m}^3$ und $W = 19,2 \text{ kg/m}^3$ ergeben sich folgende Schätzwerte für den Transportkoeffizienten:

$$\begin{array}{lll} d_p [m] & = & 10^{-6} \quad 10^{-5} \quad 5 \times 10^{-5} \\ k'_{AL} a_K [s^{-1}] & = & 170 \quad 1,70 \quad 0,068 \end{array}$$

Tabelle 1: η_A -Werte für verschiedene Katalysatorpartikelgrößen und zugehörige kinetische Parameter.

$x_A =$	0,10	0,20	0,50	0,80	0,90	0,95
$-r_A^*$	5,10	5,10	4,58	3,40	2,38	1,48
κ	0,015	0,033	0,131	0,524	1,18	2,49
$d_p = 10^{-5} \text{ m}$						
Φ	1,004	1,002	1,001	1,001	1,002	1,002
η_A	1,0	1,0	1,0	1,0	0,999	0,998
$d_p = 5 \times 10^{-5} \text{ m}$						
Φ	1,097	1,054	1,032	1,037	1,047	1,056
η_A	0,999	0,998	0,996	0,987	0,975	0,962

* in $\text{mol/m}^3 \text{ s}$

Die aus Abb. 4 bzw. über Gleichung (26) berechneten Ausnutzungsfaktoren η_A sind zusammen mit den für die Berechnung erforderlichen Parametern in Tabelle 1 zusammengestellt. Für die in [8] angegebenen Partikelgrößen $d_p = 10^{-6} \text{ m}$ resultiert über den ganzen Umsatzbereich $\eta_A = 1$. Auch unter der hypothetischen Annahme eines $d_p = 10^{-5} \text{ m}$ wird $\eta_A = 0,998$ erst bei einem Umsatz von $x_A = 0,95$ erreicht. Lediglich mit $d_p = 5 \times 10^{-5} \text{ m}$ und gleicher, gemessener Reaktionsgeschwindigkeit (Annahme) würde sich eine merkliche Maskierung der Kinetik durch Filmdiffusion ergeben.

* Der Term für das Folgeprodukt (Methylcyclohexanol) $K_D c_D / K_A \leq 6,2 \times 10^{-2}$ wurde vernachlässigt.

4. Folgerungen

Die Kinetik der Oberflächenreaktion von Flüssigphasenhydrierungen lässt sich oftmals durch ein *Langmuir-Hinshelwood*-Modell entsprechend Gleichung (2) beschreiben. Bei aktiven Katalysatoren kann die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit durch vorgelagerte, zu langsam erfolgende Transportschritte der Reaktanden mitbestimmt werden. Im Falle von Wasserstoff können dies die Transportschritte durch die Flüssigfilme um die Gasblase sowie um das Katalysatorkorn sein; im Falle der flüssigen Reaktanden der Transport des Eduktes zum, sowie der Wegtransport des Produktes vom Katalysator. Während verlangsamter Wasserstofftransport lediglich zu einer Verarmung dieses Reaktanden an der Katalysatoroberfläche führt, wirkt sich verlangsamter Zu- und Wegtransport von flüssigem Edukt und Produkt neben der erwähnten Verarmung noch zusätzlich in einer erhöhten Belegung der aktiven Zentren durch das Produkt aus. Bei Reaktionen entsprechend Gleichung (1) hat dies keine weiteren Konsequenzen, wohl aber bei Folgereaktionen. Bei diesen führt eine vergleichsweise höhere Belegung der Katalysatoroberfläche mit Zwischenprodukt zu einer Erniedrigung der Selektivität.

Die beschriebene Methode gibt die Möglichkeit, bei bekannten Filmtransportkoeffizienten aufgrund messbarer Größen auch im Falle des für viele Hydrierungen gültigen *Langmuir-Hinshelwood*-Modells (2) die geschwindigkeitsverzögernden Einflüsse von Filmkonzentrationsgradienten mit hinreichender Genauigkeit abzuschätzen. Dies gilt bezüglich Wasserstoff wie auch bezüglich Substrat.

Zusammenfassung

Die katalytische Hydrierung in einem Sumpffphasenreaktor wird einer theoretischen Analyse unterzogen. Basierend auf einem *Langmuir-Hinshelwood*-Mechanismus mit Adsorption von Wasserstoff und Substrat an unterschiedlichen aktiven Zentren wird der Einfluss des externen Stofftransportes auf die Kinetik diskutiert. Es werden Gleichungen für die isothermen externen Ausnutzungsfaktoren η_H für Wasserstoff und η_A für Substrat als Funktion messbarer Größen hergeleitet und graphisch dargestellt. Die Anwendung des Modells wird durch Beispiele aus der Praxis illustriert.

* Prof. Dr. Günther Gut und Thomas Bühlmann, dipl. Chem. Ing. ETH, Technisch-chemisches Laboratorium, Eidg. Techn. Hochschule, CH-8092 Zürich

Symbole

- a Spezifische Austauschfläche Gas/Flüssig (m^2/m^3)
- a_K Spezifische Austauschfläche Flüssig/Fest (m^2/m^3)
- c Konzentration (kmol/m^3)
- c_{Hi} Gleichgewichtskonzentration des Wasserstoffes (kmol/m^3)
- D Diffusionskoeffizient (m^2/s)
- Da Damköhler-Zahl
- d_p Mittlerer Partikeldurchmesser (m)
- H Henry-Koeffizient ($\text{m}^3 \text{ bar/kmol}$)

K	Adsorptionskonstante (m^3/kmol)
k	Geschwindigkeitskonstante (druckabhängig) ($\text{kmol}/\text{m}^3 \text{ s Gew-\%}$)
k^*	Geschwindigkeitskonstante (druckunabhängig) ($\text{kmol}/\text{m}^3 \text{ s Gew-\%}$)
k	Transportkoeffizient Gas/Flüssig (2 Indices) (m/s)
k'	Transportkoeffizient Flüssig/Fest (2 Indices) (m/s)
m_K	Katalysatormasse (Gew-%)
N	Rührerdrehzahl (upm)
p	Druck (bar)
Q	K_B/K_A
r	Reaktionsgeschwindigkeit ($\text{mol}/\text{m}^3 \text{ s}$)
T	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$, K)
W	Katalysatormassenkonzentration (kg/m^3)
x_A	Umsatz bezüglich Stoff A
η	Ausnutzungsfaktor
\varkappa	Parameter in Gleichung (24)
ν	Stöchiometrischer Koeffizient
Φ	Parameter in Gleichung (25)
ρ_P	Wahre Dichte des Katalysators (kg/m^3)

Indices

o	Anfangskonzentration; ohne Transporthemmung
A	Substrat

H	Wasserstoff
K	Katalysator
L	Flüssigphase
R	Reaktionsprodukt

Literatur

- 1 C. N. Satterfield «Mass Transfer in Heterogenous Catalysis». MIT-Press, Cambridge, Mass. (1970).
- 2 G. N. Roberts «Catalysis in Organic Synthesis». Ed. P. N. Rylander and H. Greenfield, Academic Press, New York (1976).
- 3 S. Goto und J. M. Smith: AICHE. J. 24 (1978), 286.
- 4 R. V. Chaudhari und P. A. Ramachandran: AICHE. J. 26 (1980), 177.
- 5 R. V. Chaudhari und P. A. Ramachandran: Ind. Eng. Chem. Fund. 19 (1980), 202.
- 6 Oe. M. Kut und G. Gut: Chimia 34 (1980), 250.
- 7 J. J. Carberry «Chemical and Catalytic Reaction Engineering». McGraw-Hill, New York (1976).
- 8 J. J. Zwicky und G. Gut: Chem. Engng. Sci. 33 (1978), 1363.

Angewandte Metallkunde *



W. J. Muster
EMPA, CH-8600 Dübendorf

Abstract

In modern technology metals and alloys often have to satisfy quite specific requirements. In this context it is of great importance to know the composition and the specifications of the material used and to predict its behaviour during working conditions as exactly as possible. The today's methods of testing materials and especially the applied metals science with its often surprising evidence help to realize this aim.

For the prognosis of the working behaviour of a metallic component the knowledge of damage mechanisms such as crack initiation, corrosion, etc. is of great importance; significant hints often are found by painstaking failure analysis.

* Der Text basiert auf der gleichnamigen Vorlesung von W. J. M. an der ETH-Zürich. (Lehrveranstaltung Nr. 34-186, Sommer-Semester)

1. Zusammensetzung und Gefügebau metallischer Werkstoffe

1.1. Chemische Zusammensetzung

Für die analytische Untersuchung der Metalle steht heute neben den konventionellen nasschemischen Verfahren eine ganze Reihe von z. T. automatisierten physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden wie optische Spektralanalyse, Röntgenfluoreszenzanalyse, Atomabsorption, etc. zur Verfügung. Die Messgenauigkeit und die Nachweisgrenzen, aber auch die Analysengeschwindigkeit konnten dadurch erheblich verbessert werden; die entsprechenden Untersuchungsgeräte sind für die Aufrechterhaltung des heutigen hohen Qualitätsstandards der metallischen Werkstoffe unerlässlich geworden.

Die Kennzeichnung der Werkstoffe erfolgt heute meist durch Werkstoff-Kurznamen (DIN 17006 für Eisen- und DIN 1700 für Nichteisenwerkstoffe) oder durch Werkstoff-Nummern (DIN 17007). Für eine grosse Zahl von Werkstoffen liegen Werkstoffblätter vor, welche von Institutionen wie dem VSM, dem VDEh, etc., aber auch von den Lieferfirmen herausgegeben werden.

Aus der Werkstoffzusammensetzung lassen sich zahlreiche technologische Eigenschaften (z. T. in Formeln) direkt angeben. In diesem Zusammenhang sei beispielhaft das Kohlenstoffäquivalent C_x beim Schweißen von Stählen erwähnt, worunter man den Gesamteinfluss der verschiedenen Legierungselemente quantitativ ausdrückt, die sich ähnlich wie der Kohlenstoff

auf die Eigenschaften des geschweissten Werkstoffes (wie z. B. die Härte) auswirken.

Verunreinigungen und sogenannte ungewollte Beimengungen spielen bei der Herstellung und Anwendung von metallischen Werkstoffen vor allem etwa im Zusammenhang mit der Reaktor- oder Tieftemperaturtechnologie eine immer grössere Rolle [1]. An dieser Stelle seien etwa dünnsschichtige Fremdatomanreicherungen an den Korngrenzen bestimmter Stähle erwähnt, welche das Bruch- und Korrosionsverhalten des Werkstoffes empfindlich verändern können. Eigenschaften, welche durch die Fremdatome selbst verursacht werden, sprechen natürlich besonders stark auf die Konzentration dieser Fremdatome an (z. B. elektrischer Widerstand bei tiefen Temperaturen).

1.2. Gefügeaufbau

Die Gefügeausbildung der metallischen Werkstoffe ist für viele Eigenschaften von zentraler Bedeutung. Während die chemische Analyse Aufschluss über die im Werkstoff vorliegenden Elemente gibt, muss die quantitative Gefügebeschreibung die Art und die Menge der aus diesen Elementen gebildeten Phasen sowie deren Ausbildung und Verteilung möglichst genau erfassen.

Aus den Werten der chemischen Analyse und dem Zustandsschaubild der vorliegenden Elementkombination lässt sich für den Gleichgewichtszustand die Art der im Gefüge auftretenden Phasen vielfach voraussagen. Daneben spielen aber bei vielen Werkstoffen Nichtgleichgewichtszustände eine grosse Rolle (insbesondere bei den Stählen); die entsprechenden Charakteristiken werden in andern Schaubildern (z. B. Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Schaubildern) umschrieben. Bei Mehrstofflegierungen ist es in Ermangelung entsprechender Zustandsschaubilder oft unumgänglich, zusätzliche Untersuchungen mit Hilfe der Röntgendiffraktion vorzunehmen, welche über die kristallographischen Daten eine eindeutige Identifizierung der vorliegenden intermetallischen, karbidischen oder andersgearteten Phasen erlaubt. Bei geringen Volumenanteilen einzelner Phasen ist u. U. erst nach der selektiven (potentiostatisch kontrollierten) Auflösung der Werkstoffmatrix eine solche Phasenidentifizierung möglich.

Die Metallographie ist ein ausserordentlich starkes Hilfsmittel bei der Beurteilung des Gefügeaufbaus [2]. Ausserdem lassen sich damit Materialfehler (Fremdstoffeinlagerungen, starke Seigerungen, Hohlräume, etc.) feststellen. Man unterscheidet generell zwischen makro- und mikroskopischer Prüfung. Während Makroschliffe den Aufbau von Schweissnähten, den Werkstofffluss beim Kaltfließpressen, usw. meist von blosssem Auge erkennen lassen, erfolgt die Untersuchung der Mikroschliffe, deren Präparation aufwendiger ist, im Metallmikroskop [3]. Besondere Bedeutung kommt den Ätztechniken zu [4]; die wichtigste Stellung nehmen dabei die rein chemischen und elektrolytischen Metho-

den ein. Bei komplexen Legierungen führen unter Umständen erst aufwendigere potentiostatische Ätzversuche zum gewünschten Erfolg [5].

Daneben haben aber in den letzten Jahren vor allem physikalische Methoden der Phasenkontrastierung am Mikroschliff an Bedeutung gewonnen. Es handelt sich dabei insbesondere um die Interferenzschichten-Metallographie (Aufbringen von dünnen Deckschichten mit hohen Brechungsindices) [6].

Voraussetzung für eine erfolgreiche Gefügebeurteilung des geätzten oder kontrastierten Schliffes im Metallmikroskop bleibt aber die Erfahrung des Metallographen. Verbleibende Unklarheiten können z. T. durch Mikrohärtemessungen, vor allem aber mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde beseitigt werden. Bei diesem Gerät wird ein gebündelter Elektronenstrahl in definierter Weise auf die Schliifoberfläche geschossen und dort ein Werkstoffvolumen von wenigen (μm)³ zur Emission von Röntgenstrahlung angeregt. Mit Hilfe von Kristallspektrometern kann die charakteristische Röntgenstrahlung einzelnen Elementen zugeordnet werden. Die heutigen rechnergestützten Anlagen gestatten neben qualitativen auch vollquantitative Elementanalysen, ferner die bildliche Darstellung von flächenhaften Elementverteilungen sowie die graphische Aufzeichnung von Konzentrationsprofilen.

Die konventionelle Metallographie und die Elektronenstrahl-Mikroanalyse lassen sich praktisch nur in dem der Lichtmikroskopie zugänglichen Bereich (d. h. bis ca. 1 μm Auflösung) betreiben. Bei ausscheidungs-härtenden Werkstoffen (z. B. bestimmte Al- und Ni-

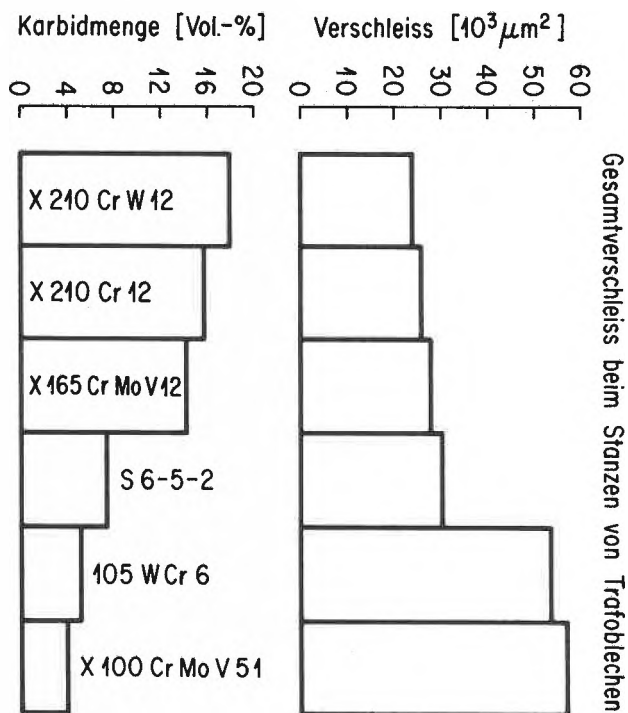


Abb. 1: Zusammenhang zwischen Verschleiss von Werkzeugstahl und der darin eingelagerten Karbidmenge [7]

Legierungen), wo Phasen mit einer Ausdehnung von wesentlich weniger als $1 \mu\text{m}$) auftreten, ist oft der Einsatz des *Transmissionselektronenmikroskops* unerlässlich. Die Untersuchungen werden an abgedünnten, durchstrahlbaren Proben vorgenommen; es können daran auch kristallographische Phasenuntersuchungen an kleinen Einkristallen durchgeführt werden.

Wie bereits einleitend ausgeführt, spielt nicht nur die Art der im Werkstoff vorliegenden Phasen, sondern auch ihre Menge, Ausbildung und Verteilung eine Rolle. Für diesbezügliche Untersuchungen werden in der modernen Metallographie *Bildanalysegeräte* eingesetzt. Ein Beispiel für den praxisbezogenen Einsatz eines solchen Gerätes ist die Ermittlung des quantitativen Zusammenhangs zwischen dem Verschleiss von Werkzeugstahl und dem Volumenanteil der eingelagerten Karbide (siehe Abb. 1).

2. Mechanisch-technologische Eigenschaften

Ein Grossteil der Metalle wird vom Ingenieur als Konstruktionswerkstoff eingesetzt, wobei die mechanischen Eigenschaften von entscheidender Bedeutung sind. Bei Fertigungsprozessen stehen technologische Eigenschaften (wie z. B. die Schweissbarkeit) im Vordergrund. Im folgenden sollen kurz die wichtigsten Prüfmethoden für die Ermittlung der mechanisch-technologischen Eigenschaften angesprochen werden.

Bei den *statischen Prüfverfahren* zur Ermittlung von Festigkeits- und Verformungskennwerten wirkt auf die Werkstoffprobe eine ruhende oder langsam und stossfrei (quasistatisch) gesteigerte Belastung ein. Die grösste Bedeutung hat für die Bemessung von statisch beanspruchten Bauteilen sowie zur Qualitätskontrolle wohl der *Zugversuch* an stabförmigen Proben mit genormten Abmessungen. Damit lassen sich insbesondere die Streckgrenze R_e (Grenze der elastischen Beanspruchbarkeit) und die Zugfestigkeit R_m (grösstmögliche Zugspannung) bestimmen. Unter den weiteren Verfahren zur Prüfung des plastischen Verhaltens nimmt die *Härtemessung* wegen ihrer einfachen Durchführbarkeit einen wichtigen Platz ein; bei unlegierten und niedriglegierten Stählen lässt sich aus dem Härtewert mit Hilfe von Umwertungstabellen die Zugfestigkeit ableiten.

Während des Betriebes werden metallische Objekte aber häufig auch *schlagartigen Kräfteinwirkungen* ausgesetzt; zur Charakterisierung des bei solchen Beanspruchungen oft veränderten Werkstoffverhaltens existieren ebenfalls entsprechende Prüfmethoden. Am bekanntesten ist der *Kerbschlagversuch*, bei dem die genormten, gekerbten Proben mit Hilfe eines Schlagwerkes in einem einzigen Schlag durchbrochen werden; aus der Schlagarbeit lässt sich als Materialkennwert die Kerbschlagzähigkeit ermitteln. Die Zunahme der Verformungsgeschwindigkeit bewirkt i. a. eine Verringerung der Zähigkeit, wodurch das Auftreten eines makroskopisch verformungslosen Sprödbruches be-

günstigt wird. Als sprödbruchfördernde Faktoren sind aber auch mehrachsige Spannungszustände, niedrige Temperaturen sowie natürlich der vorliegende Gefügestand bekannt. Besonders im Maschinen- und Fahrzeugbau wirken auf viele Bauteile *dynamische Beanspruchungen* verschiedenster Frequenzen ein. Eine derartige Belastung kann dazu führen, dass es nach einer bestimmten Anzahl von Schwingungen zum Bruch kommt, ohne dass die vorliegenden Spannungen im Bauteil die statische Elastizitätsgrenze des Werkstoffs jemals erreicht hätten. Diese Erscheinung, die gleichermassen bei Werkstoffen mit kristalliner und nichtkristalliner Struktur auftritt, wird als *Ermüdung* und der dadurch hervorgerufene Bruch als *Ermüdungsbruch* bezeichnet. Der Widerstand, den ein Werkstoff dieser Art von Schädigung entgegengesetzt, wird durch die *Dauerfestigkeit* bestimmt und lässt sich in Dauerschwingversuchen eruieren, wobei man eine sinusförmige, periodisch schwingende Beanspruchung wählt.

Bei vielen Beanspruchungen muss man damit rechnen, dass entweder von Anfang kleine Materialtrennungen vorliegen oder aber Risse während des Betriebes auftreten. Um die Gefährlichkeit dieser Risse beurteilen zu können, muss die Widerstandsfähigkeit des Werkstoffs gegen die weitere Rissausbreitung bekannt sein. Diese Kenntnis bringt die vor einigen Jahren entwickelte Disziplin der *Bruchmechanik*; sie ist unter bestimmten Voraussetzungen in der Lage, bei gegebener «Spannungsintensität» an der Risspitze (abhängig von der vorliegenden Spannung und der Rissgeometrie) den Widerstand des Werkstoffs gegen instabile Rissausbreitung (wie sie bei Sprödbrüchen beobachtet werden kann) zu beschreiben. Insbesondere lässt sich experimentell bei senkrecht zur Rissfläche angelegter Zugspannung ein kritischer Grenzwert K_{Ic} der Spannungsintensität (als Bruchzähigkeit bezeichnet) ermitteln. Hierbei handelt es sich wie bei der Zugfestigkeit, Härte, etc. auch um einen Materialkennwert, der einerseits bei der Werkstoffentwicklung, andererseits aber auch bei der Lebensdauervorhersage eine immer wichtigere Rolle spielt. Nach *Hornbogen* [7] sind im Begriff «Materialfestigkeit» zwei sich zum Teil widersprechende Eigenschaften enthalten, nämlich einerseits der pauschale Widerstand gegen plastische Verformung (charakterisiert durch die im Zugversuch ermittelte Streckgrenze R_e) und andererseits der lokale Widerstand gegen die Ausbreitung von Rissen (Bruchzähigkeit K_{Ic}). Heute strebt man danach, die beiden Eigenschaften insbesondere durch die Entwicklung von ausscheidungshärtenden Werkstoffen gleichzeitig zu erfüllen. In Abb. 2 sind Streckgrenze und Bruchzähigkeit verschiedener metallischer Werkstoffe gegeneinander aufgetragen.

Kennzeichnend für die *technologischen* Untersuchungen ist die Eignungsprüfung eines Werkstoffs für ein bestimmtes Fertigungsverfahren oder einen bestimm-

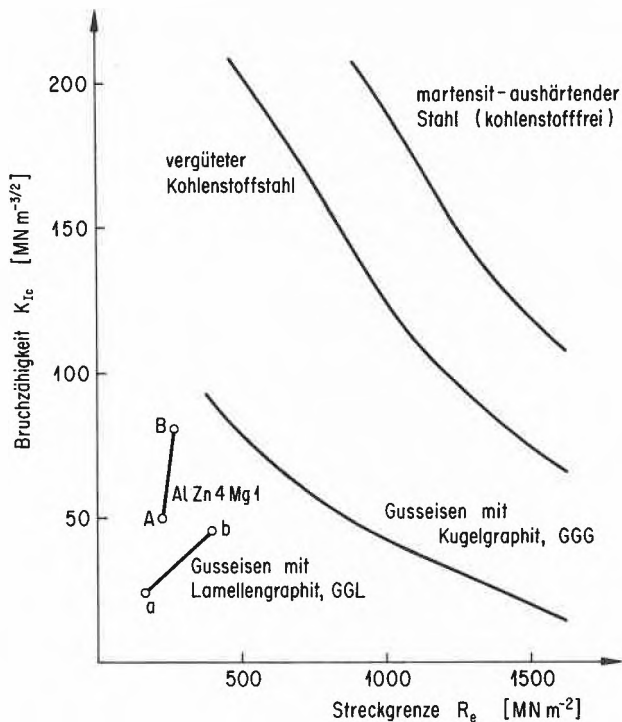


Abb. 2: Zusammenhang von Streckgrenze R_e und Bruchzähigkeit K_{Ic} einiger Konstruktionswerkstoffe [8]. Die Bedeutung des Gefügebautbaus ergibt sich aus folgenden Beispielen:

AlZn4Mg1: von A nach B abnehmende Korngrösse
 GGL: von a nach b abnehmende Länge der Graphitlamellen

ten Verwendungszweck, wobei das Gesamtverhalten gegenüber ganz bestimmten Beanspruchungsbedingungen zu beurteilen ist. Als Beispiele seien hier erwähnt die Umformbarkeit, die Zerspanbarkeit, die Verschleiss- und Korrosionsfestigkeit und die Schweissbarkeit.

3. Untersuchung von Schadenfällen

Im folgenden sollen die metallkundlichen Abklärungen, die im Zusammenhang mit drei industriellen Schadenfällen vorgenommen worden sind, beschrieben werden; sie mögen einerseits verschiedene, in der Praxis auftretende Schädigungsmechanismen aufzeigen und andererseits als Illustrierung für die Ausführungen in den Abschnitten 1 und 2 dienen.

3.1. Risse in einem Zahnrad

Zur Untersuchung wurden einsatzgehärtete Zahnräder vorgelegt, d.h. Zahnräder, welche durch eindiffundierten Kohlenstoff eine wesentliche Erhöhung der Oberflächenhärte und damit der Verschleiss- und Dauerfestigkeitseigenschaften erfahren haben. Nach einiger Betriebszeit waren anlässlich einer Revision an den Zahnflanken in den am meisten beanspruchten Bereichen feine Risse beobachtet worden. Um den Charakter der Risse zu untersuchen, wurden einzelne Zähne gewaltsam abgeschlagen und die Rissfläche im *Raster-*

elektronenmikroskop geprüft. Dieses Gerät eignet sich wegen seiner hohen Schärfentiefe, dem weiten Vergrößerungsbereich und der einfachen Probenvorbereitung hervorragend für fraktographische Untersuchungen. Es wurde festgestellt, dass der Rissausgang bei den meisten schadhaften Zähnen nicht an der

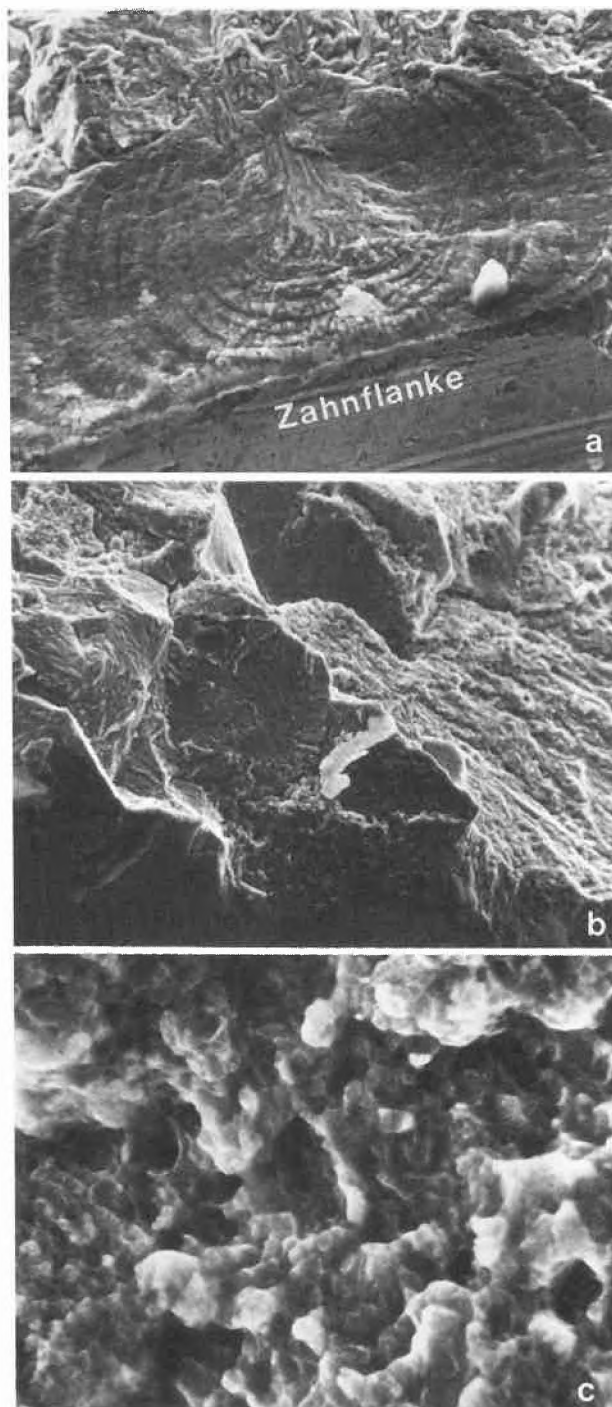


Abb.3: Aufnahmen der Rissfläche mit dem Rasterelektronenmikroskop.
 a ... konzentrisch um die Rissausgangsstelle verlaufende Rastlinien ($\times 500$); b ... interkristalline Rissfortpflanzung in der Einsatzhärtungszone ($\times 500$); c ... Rissauslauf in der Kernzone, feine Grübchen ($\times 5000$).

Oberfläche, sondern in einiger Tiefe lag, wobei sich der Riss zunächst als Ermüdungsriss unter Hinterlassung charakteristischer Rastlinien und im weiteren Verlauf interkristallin fortgepflanzt hat. Im weicheren Kern wurde er schliesslich aufgefangen (siehe Abb. 3). Bei der metallographischen Prüfung wurde festgestellt, dass das Einsatzhärtungsgefüge in den oberflächennahen Bereichen ein z. T. geschlossenes Netzwerk aus Zementit (Fe_3C , hart und spröd) aufweist (siehe Abb. 4). Eine solche Gefügeausbildung wird bei Überkohlung (d. h. übermässigem Eindiffundieren von Kohlenstoff) beobachtet und führt zu einer Herabsetzung der Kohäsionseigenschaften des Werkstoffs. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Risse an grösseren Zementitteilchen ihren Ausgang nehmen. Der Umstand, dass die Ausgangsstellen der Ermüdungsrisse nicht an der Oberfläche liegen, ist darauf zurückzuführen, dass die grössten (Schub)Kräfte bei der betrieblichen Flächenpressung der Zahnflanken in einer Tiefe von wenigen Zehnteln Millimetern liegen.

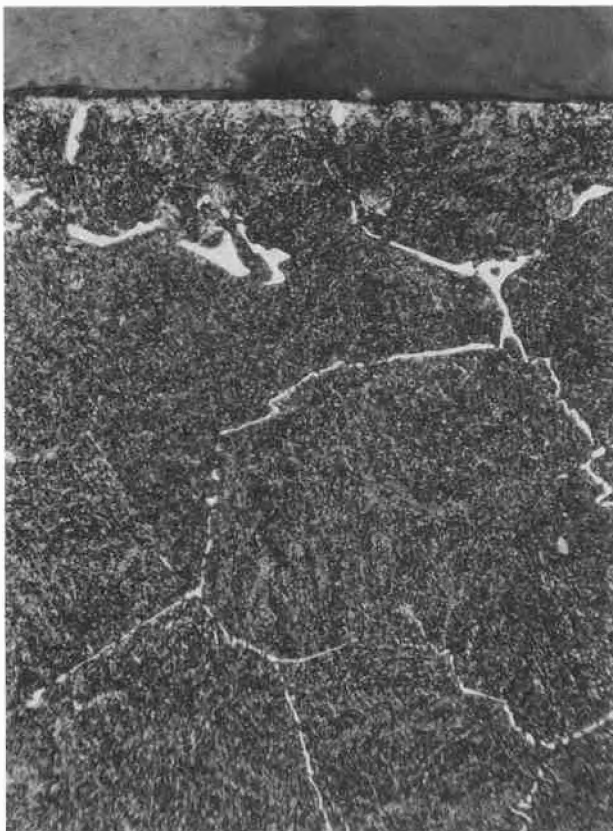


Abb. 4. Schliff durch die Einsatzhärtungszone mit grobem Zementitnetzwerk
Ätzung: Nital; Vergrösserung: $\times 1000$

Zusammenfassend konnte als primäre Schadensursache die vorliegende Überkohlung ermittelt werden. Das Zementitnetzwerk liess sich auch zerstörungsfrei mit Hilfe der Röntgendiffraktion im Rückstreubereich nachweisen; mit Hilfe von vergleichenden metallogra-

phischen Untersuchungen konnte sogar eine halbquantitative Angabe des Zementitbildungsgrades vorgenommen werden. Damit war es möglich, von den vielen an Lager gelegten Zahnrädern die rissanfälligsten Objekte zu eliminieren.

3.2. Risse in einem Gasleitungsrohr

Bei einer im Erdreich verlegten Gasleitung war Gas ausgetreten. Nach einiger Suche wurde das Leck mit zerstörungsfreien Prüfmethoden (Röntgendurchstrahlung sowie später an einem herausgeschnittenen Rohrabschnitt mit magnetischen Methoden) gefunden; es handelte sich um mehrere, z. T. verästelte Risse, welche vor allem im Bereich einer Schweissnaht aufgetreten waren.

Die metallographische Untersuchung eines Schliffs durch die Schadensstelle liess deutlich erkennen, dass die Schädigung von der Rohrinneenseite ausgegangen war (siehe Abb. 5). Die Risse nehmen auch im Mikrobereich einen verästelten und zwar transkristallinen Verlauf; meist gehen sie von kleinen Lochfrassstellen aus. Mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde wurde direkt am Schliff festgestellt, dass in allen Partien der Risse Schwefel in geringen Konzentrationen vorlag.

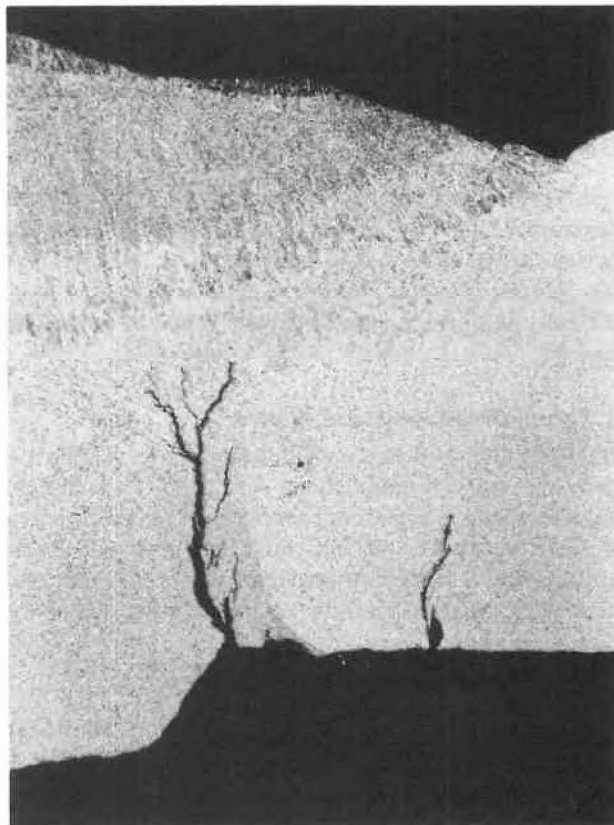


Abb. 5: Verästelte, transkristalline Risse im Einflussbereich der Schweissung (oben). Rohrinneenseite unten.
Ätzung: Nital; Vergrösserung: $\times 20$

Das vorliegende Schädigungsbild ist typisch für *Spannungsrisskorrosion*. Eine solche Schädigung kann auf-

treten, wenn folgende Bedingungen gleichzeitig erfüllt sind [9]:

- Es liegen genügend grosse Zugspannungen im Werkstoff vor, wobei es unerheblich ist, ob es sich dabei um äussere (Last)Spannungen oder Eigenspannungen handelt
- Es ist ein korrosiv wirkendes Agens vorhanden, wobei die Konzentration der spezifischen Ionen, der pH und das elektrochemische Potential an der Werkstoffoberfläche eine massgebliche Rolle spielen
- Der Werkstoff ist für Spannungsrisskorrosion anfällig (in genormten Testversuchen abzuklären).

Im vorliegenden Schadenfall waren alle diese Bedingungen erfüllt. Es konnte in Erfahrung gebracht werden, dass die aggressiv wirkenden Schwefelionen von schwefelwasserstoffhaltigen Odoriermitteln stammen, mit welchen das Gas versetzt wird und dass in bestimmten Zeiträumen ein Auftreten von Feuchtigkeit im Rohrleitungssystem möglich war.

Die Zugspannungen rühren von Eigenspannungen her, welche im Zusammenhang mit dem Schweisprozess aufgetreten sind. *Eigenspannungen* treten im übrigen bei sehr vielen technologischen Prozessen (wie Wärmebehandlungen, Oberflächenbearbeitungen etc.) auf; der Kenntnisstand über Grundlagen und Auftreten von Eigenspannungen konnte in den letzten Jahren mit röntgenographischen Untersuchungsverfahren (Messung der Atomgitterdehnung) wesentlich erweitert werden [10].

Die in Abschnitt 2 erwähnte Bruchzähigkeit K_{Ic} wird in Anwesenheit von korrosiv wirkenden Agentien wesentlich erniedrigt; für spezifische Elektrolyten lassen sich entsprechende Werte K_{Isc} (scc ... stress corrosion cracking) experimentell ermitteln.

3.3. Schädigung von Rohrleitungen in einer chemischen Anlage

In einer Anlage zur Ammoniaksynthese hatten während vieler Jahre Verbindungsrohre im Einsatz gestanden, die innen wie aussen einem Gasgemisch aus NH_3 , H_2 und N_2 von mehreren hundert bar Druck ausgesetzt waren. Der Werkstoff des einen Rohrtyps (A) bestand aus dem nichtrostenden austenitischen Stahl X 5 CrNi 18 9 (bei Betriebstemperaturen von 250 ... 300°C), derjenige des andern Rohrtyps (B) aus dem ferritisch/perlitischen Stahl C 35 (Betriebstemperaturen 150 ... 200°C). Bei den metallkundlichen Untersuchungen von Proben aus solchen Rohren wurden die folgenden Feststellungen gemacht:

Das dünnwandige *Rohr A* zeigte eine offenbar im langjährigen Betrieb erfolgte Werkstoffveränderung, indem sowohl auf der Innen- wie auf der Aussenseite bis in eine klar abgegrenzte Tiefe eine Diskrepanz im Ätzverfahren sowie eine hohe Härte und Sprödhheit beobachtet wurde (siehe Abb. 6). Nur gerade die Mittelzone bestand noch aus dem ursprünglichen, austenitischen Stahl. Eine nachträglich durchgeführte Ätzung mit

V_2A -Beize liess in der Mittelzone den Kornverband des Austenits erkennen (siehe Abb. 7).

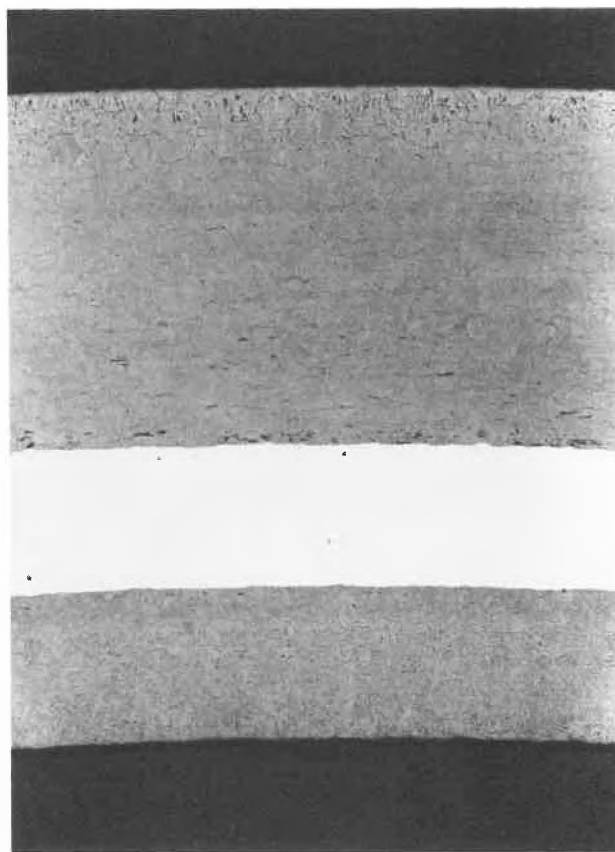


Abb. 6: Längsschnitt durch die Wandung des Rohres A (Innenseite unten). Unversehrte Mittelzone (weiss), geschädigte Zonen innen und aussen (grau) von hoher Härte. Ätzung: Nital; Vergrösserung: $\times 50$

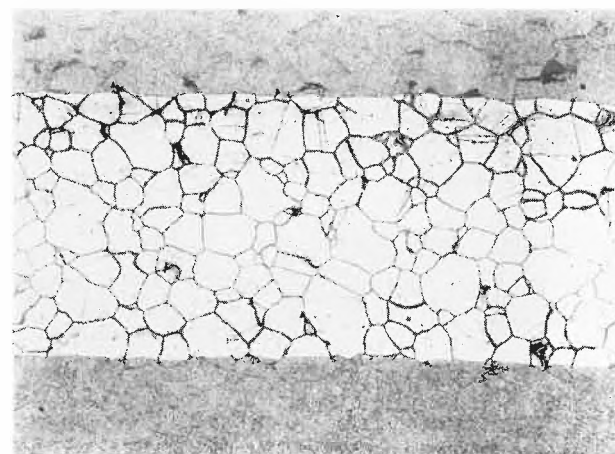


Abb. 7: Detailvergrösserung der Mittelzone von Abb. 6. Stark hervorgehobene Korngrenzen; scharfer, transkristalliner Übergang von geschädigter grauer zu weisser Zone. Ätzung: V_2A -Beize; Vergrösserung: $\times 100$

Im weiteren wurde festgestellt, dass das Rohr A ähnliche magnetische Eigenschaften aufwies wie das ferritisch/perlitische Rohr B. Mit Hilfe der Röntgeninter-

ferenzanalyse konnte gezeigt werden, dass die grau angeätzten Bereiche mehrheitlich ferritisch aufgebaut sind und zahlreiche (submikroskopische) Chromnitride enthalten; die Werkstoffanalyse ergab dort einen Stickstoffgehalt von mehr als 2% (!). Mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde wurde weiter festgestellt, dass der Stickstoffgehalt von einem ziemlich konstanten Pegel in den Grauzonen abrupt auf kleine Werte in der weissen Mittelzone abfällt; nur gerade in den Korngrenzen konnten dort Stickstoffanreicherungen nachgewiesen werden.

Es ist bekannt, dass Stickstoff im vorliegenden Temperaturbereich in ferritischem Stahl um viele Grössenordnungen schneller diffundiert als in austenitischem Stahl (Volumendiffusion).

Zusammenfassend liess sich somit festhalten, dass die Schädigung der Rohrwerkstoffe A auf eindiffundierten Stickstoff zurückzuführen ist, der einerseits zur Bildung von harten Chromnitriden und andererseits zu einer örtlich genau abgegrenzten Strukturwandlung des Werkstoffs (γ - zu α -Eisen) Anlass gegeben hat. Die Korngrenzendiffusion von Stickstoff ist von untergeordneter Bedeutung. Hinweise für eine Mitwirkung von Wasserstoff bei der Schädigung waren nicht zu beobachten.

Bei dem ferritisch/perlitischen *Rohrwerkstoff B* hingegen konnte kein Einfluss von Stickstoff bemerkt werden. Hingegen wurden auf der Innenseite der 20 mm starken Rohrwand bis in eine Tiefe von ca. 5 mm z. T. grössere Risse festgestellt, z. T. aber auch Auflockerungen im Kornverband wahrgenommen (siehe Abb. 8).

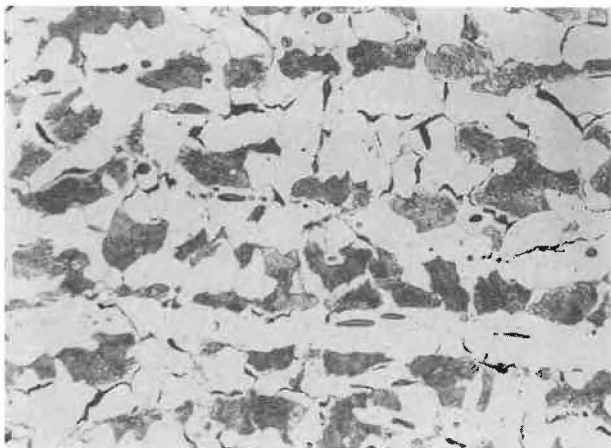


Abb. 8: Querschnitt durch die Wandung des Rohres B; Aufnahme in der Nähe der Innenoberfläche. Grundgefüge aus Ferrit (weiss) und Perlit (grau). Interkristalline Gefügauflockerung. Ätzung: Nital; Vergrösserung: $\times 500$

Diese Erscheinung steht bekanntermassen mit der Eindiffusion von *Wasserstoff* in Form von H^+ in den Werkstoff und der Rekombination zu H_2 an Geügendhomogenitäten (Korngrenzen, Einschlüsse) in Zusammenhang [11]. Bei diesem Vorgang entstehen im Werkstoffinnern lokal grössere Drücke, welche zu den beobachteten Materialtrennungen Anlass geben.

Bei den vorliegenden Umgebungsbedingungen löst Stahl bis zu ca. 10 ppm Wasserstoff, was zu einer irreversiblen Werkstoffschädigung (d. h. insbesondere zu Materialtrennungen) führen kann. Kleine Wasserstoffgehalte wirken sich meist nur durch momentane (d. h. reversible) Versprödungserscheinungen aus. So liessen sich in den äusseren Bereichen des Rohrwerkstoffs überhaupt keine Einbussen in den mechanischen Eigenschaften feststellen; der früher dort vorhanden gewesene Wasserstoff ist in der Zeit, die zwischen der Demontage der Rohre und ihrer Untersuchung verstrichen ist, längst wieder rausdiffundiert. Wasserstoff diffundiert wie Stickstoff in ferritischem Stahl um Grössenordnungen schneller als in austenitischem Stahl.

Ähnlich wie bei der Spannungsrissskorrosion ein korrosiv wirkendes Agens (meist in wässriger Lösung) führt auch eine umgebende Wasserstoffatmosphäre zu einer deutlichen Verminderung der Bruchzähigkeit. Von *Hyspecka et al.* [12] wurde an dem ferritisch/perlitischen Stahl 20 Mn V in Laborversuchen ermittelt, dass die Bruchzähigkeit von $K_{Ic} = 132 \dots 177 \text{ MN m}^{-3/2}$ unter Normalbedingungen auf $K_{Ihc} = 55 \dots 75 \text{ MN m}^{-3/2}$ bei kathodischer Wasserstoffbelastung abfällt (hc ... hydrogen cracking).

Zusammenfassend liess sich somit festhalten, dass bei den vorliegenden Umgebungsbedingungen *nichtrostender austenitischer Stahl* nur durch *Stickstoff* und unlegierter *ferritischer Stahl* nur durch *Wasserstoff* geschädigt worden ist.

Zusammenfassung

Im Maschinen-, Anlagen- und Gerätebau werden heute metallische Werkstoffe verwendet, die oft ganz besonderen Anforderungen genügen müssen. Es ist deshalb von grosser Bedeutung, den Aufbau dieser Werkstoffe und ihr Verhalten im Betrieb möglichst genau beschreiben bzw. voraussagen zu können. Dabei spielen die moderne Materialprüfung und insbesondere die angewandte Metallkunde mit ihren oft erstaunlichen Aussagemöglichkeiten eine hervorragende Rolle.

Für die Prognose des betrieblichen Verhaltens ist aber auch die Kenntnis von Schädigungsmechanismen (Rissbildung, Korrosion, etc.) von entscheidender Bedeutung; wertvolle Hinweise dazu ergeben sich oft aus der genauen Analyse von Schadensfällen.

W.J. Muster, Dipl. Phys. ETH, Vorsteher der Abteilung Metallkunde und Metallographie, Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, 8600 Dübendorf.

Literaturverzeichnis

- 1 «Verunreinigungen in Metallen»; Deutsche Gesellschaft für Metallkunde eV, Oberursel, BRD (1978)
- 2 *H. Schumann*: «Metallographie»; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig; 10. Auflage (1980).
- 3 *G. Petzow*: «Die Lichtmikroskopie in der Metallkunde»; Microscopica Acta 78 (1976) 1.

- 4 *M. Beckert* und *H. Klemm*: «Handbuch der metallographischen Ätzverfahren»; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1966).
- 5 *R. Blöck* und *P. Lichtenegger*: «Die selektive Darstellung von Gefügebestandteilen mittels potentiostatischer Ätzung»; *Prakt. Metallographie 12* (1975) 186.
- 6 *H.E. Bühler* und *H.P. Hougrady*: «Atlas der Interferenzschichten-Metallographie»; Deutsche Gesellschaft für Metallkunde eV, Oberursel, BRD (1979).
- 7 *H.P. Hougardy* und *H.E. Exner*: «Quantitative Gefügeanalyse»; Fortbildungslehrgang des Max-Planck-Institutes für Metallforschung, Stuttgart (1979).
- 8 *E. Hornbogen*: «Festigkeit metallischer Werkstoffe»; *Technische Rundschau* 1977/44.
- 9 *H. Speckhardt*: «Grundlagen und Erscheinungsformen der Spannungsrissskorrosion, Massnahmen zu ihrer Vermeidung»; *VDI-Berichte Nr. 235* (1975) 83.
- 10 Sonderheft der «Härtereitechnischen Mitteilungen» 31 (1976/1) 1/124.
- 11 *R. Fichter*: «Versprödung durch die Einwirkung von Wasserstoff»; *Material und Technik 1* (1973) 24.
- 12 *L. Hyspecka*: «Fragilisation par l'hydrogène des aciers pour appareils sous pression»; *Deuxième congrès de l'hydrogène dans les métaux*, Paris 6.-11. Juni 1977; Pergamon Press.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Wintertagung und GV

27. Februar 1981 in Zofingen; Stadtsaal und Firma *Siegfried* AG.

Programm

Thema: «Phytochemie – eine Tradition hat Zukunft»

- 10.00 h *Dr. M. Rutishauser*; Präsident SchV:
Begrüssung und Eröffnung der Tagung
- 10.10 h *Dr. B.A. Siegfried*; Vorsitzender der Geschäftsleitung,
Siegfried AG, Zofingen:
«Siegfried in den achtziger Jahren»
- 10.25 h *Dr. B. Siegfried*; Vizepräsident des VR, *Siegfried* AG,
Zofingen:
«Arzneipflanzen im Wandel der Zeit»
- 10.45 h Kaffeepause
- 11.00 h *D. Turban*; Betriebsleiter Extraktfabrikation, *Siegfried*
AG, Zofingen:
«Neuere Aspekte der Arzneipflanzen-Extraktion»
- 11.20 h *J. Stettler*; Abteilungsleiter Zentrale Analytik, *Siegfried*
AG, Zofingen:
«Analytik von Arzneipflanzen und ihren Extrakten am
Beispiel der Kamille»
- 11.40 h *Dr. H. Bernhard*; Abteilungsleiter Extrakte, *Siegfried*
AG, Zofingen:
«Cynaratriol, ein neues Sesquiterpen aus der Arti-
schocke»
- 12.00 h *Dr. R. Schlumpf*; Hauptabteilungsleiter Pharma-Fabri-
kation, Zofingen:
«Arzneipflanzenpräparate – ein Bedürfnis? Das Beispiel
der *Sidroga*»
- 12.30 h *Mittagessen*, offeriert von *Siegfried* AG
- 14.00 h *Generalversammlung* SchV, nach sep. Programm
- 14.45 h «*In der Natur der Sache*»; *Tonbildschau* *Siegfried* AG,
Zofingen
- 15.00 h *Besichtigung der Firma Siegfried*, in geführten Gruppen
- 16.45 h *Ende*

Veranstaltungsort:

Stadtsaal Zofingen, Weiherstr. 2. (Tagung, Mittagessen, GV).

Gäste willkommen. Anmeldung (bis zum 23. Februar) an das
Verbandsekretariat erwünscht:

E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt, Posthof Riesbach, Höschgasse
53, 8008 Zürich, Tel. 01 251 90 69.

Chronik

Hochschulnachrichten

Universität Zürich. Prof. Dr. *Roland Engfer* wurde zum Ordina-
rius für Experimentalphysik an der Philosophischen Fakultät II
befördert.

Firmeninterne Auszeichnung von Forschern in der Industrie

Zu *wissenschaftlichen Experten* wurden ernannt:

Ciba-Geigy AG, Basel:

Prof. Dr. *Hans Fritz*, Physik/Hochfeldkernresonanz

Dr. *Ludwig Maier*, Forschung und Entwicklung Pflanzenschutz

Dr. *Klaus Müller*, Forschung Biologie

Dr. *Peter Thomann*, Forschung und Entwicklung Toxikologie

F. Hoffmann-La Roche + Co AG, Basel:

Dr. *Werner Maier*, Forschung Pharma

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Werner-Preis und Paracelsus-Preis

Der Vorstand teilt den Mitgliedern der Schweizerischen Chemi-
schen Gesellschaft mit, dass diese beiden Preise an der Frühjahrs-
versammlung 1982 nach den Bestimmungen der revidierten Arti-
kel 22–25 der Statuten verliehen werden können.

Der *Werner-Preis* ist schweizerischen oder in der Schweiz tätigen
ausländischen Nachwuchswissenschaftlern vorbehalten. Vorschläge
und Bewerbungen für diesen Preis sowie die nachstehenden
Belege müssen dem Vorstand bis zum 31. Mai 1981 eingereicht
werden. (Antrag mit Begründung, Curriculum vitae, Publikations-
liste, Separata [vor allem neuerer Arbeiten], Preprints unveröffent-
lichter Arbeiten).

Der *Paracelsus-Preis* soll gemäss revidiertem Artikel 22 der Sta-
tuten Wissenschaftlern, die im internationalen Vergleich Hervor-
ragendes in der wissenschaftlichen Forschung auf dem Gebiet
der Chemie geleistet haben, zuerkannt werden. Vorschläge mit
Begründung sind dem Vorstand ebenfalls bis 31. Mai 1981 ein-
zusenden.

Im Namen des Vorstandes, der Präsident:

Prof. E. Heilbronner, Physikal.-chem. Institut der Universität
Basel, Klingelbergstrasse 80, 4056 Basel

Aufruf für Bewerber um ein Stipendium aus der Van 't Hoff Stiftung zur Unterstützung von Untersuchungen auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie

Die Van 't Hoff Stiftung, welche ihren Sitz in Amsterdam hat und
deren Verwaltung bei der Königlichen Niederländischen Akade-
mie der Wissenschaften liegt, hat den Zweck, jedes Jahr aus den
Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder
angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Bewerber
können sich anmelden bei der Kommission, die mit der Fest-
setzung der Beträge beauftragt ist.

Die für das Jahr 1981 verfügbaren Gelder belaufen sich auf unge-
fähr hfl. 4000,-. Die Summe kann einem einzelnen Forscher zur
Verfügung gestellt werden oder auch unter mehreren Bewerbern
verteilt werden. Bewerbungen, mit detaillierter Angabe des Zweck-
es zu welchem die Gelder (deren Betrag anzugeben ist) benutzt
werden, müssen gerichtet werden an:

*Het Bestuur der Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetens-
chappen, t. a. v. de Commissie van het Van 't Hoff Fonds, Trip-
penhuis, Kloveniersburgwal 29, 1011 JV Amsterdam (Die Nieder-
lande).*

Die Bewerbungen müssen vor dem 1. Mai 1981 eingelaufen sein.
Anfragen für Lebensunterhalt können nicht berücksichtigt wer-
den.

Die Kommission der Van 't Hoff Stiftung

E. Havinga, Präsident, *H. van Bekkum*, Sekretär.

Verständlichere Information der Öffentlichkeit durch die Chemiker gefordert

Mit dem eindringlichen Appell an die Chemiker, die Öffentlich-
keit an ihrem Wissen und ihren Arbeiten mehr durch eine allge-

mein verständlichere Art der Darstellung teilhaben zu lassen, eröffnete Dr. *W. Fritsche*, der Hauptgeschäftsführer der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) am 4. 12. das «Internationale Trainingsseminar für die Verbreitung der Wissenschaften durch das Fernsehen» in Ljubljana, Jugoslawien. Nur wenn dies gelingt, kann die heute weit verbreitete Furcht vor der Chemie abgebaut und ihre Diskriminierung beendet werden. Erst dann wird sie in ihrer zentralen Bedeutung für unseren Alltag als ein gewichtiger Partner für unseren Fortschritt auch akzeptiert werden. «Nur ein informierter Bürger kann sich ein ausgewogenes Urteil bilden», sagte Fritsche. Dem Fernsehen kommt in diesem Prozess naturgemäss eine besondere Bedeutung, aber auch eine besondere Verantwortung im Hinblick auf eine objektive und tendenzfreie Information der Öffentlichkeit zu.

Das Seminar wird von der UNESCO im Rahmen eines ihrer Schwerpunktprogramme für die Ausbildung in Chemie veranstaltet. Sein Ziel ist auch, den Entwicklungsländern auf diesem Gebiet behilflich zu sein. So gesehen ist es ein wichtiger Beitrag zu dem weltweit diskutierten Thema: Wissenschafts- und Technologietransfer.

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

Inorganic Chemistry Division.

Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances.

The report "*Atomic Weights of the Elements 1979*" has now been published in *Pure and Applied Chemistry* 52 2349–2384 (1980).

The changes in the atomic weight and/or uncertainty for twelve elements are detailed. The report includes a new definition of atomic weight, a complete review of the natural isotopic composition of the elements and a review of stable isotopic abundances of elements from nonterrestrial sources.

The text for publication has been prepared by the chairman of the commission N. E. Holden (Brookhaven, National Laboratory, Upton, New York, USA).

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 19. Februar 1981: Prof. M. M. *Woolfson* (Dept. of Physics, University of York, England). Crystallography today. (Um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Institutes für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel.)

Berner Chemische Gesellschaft. 18. März 1981: Prof. Dr. *Manfred Eigen* (Karl-Friedrich-Bonhoeffer-Institut, MPI für Biophysikalische Chemie, D-3400 Göttingen), Experimente zur molekularen Selbstorganisation lebender Systeme. (Um 16.30 Uhr im Mittleren Hörsaal Nr. 16 der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, 3012 Bern.)

Biochemische Vereinigung Bern. 6. März 1981: Prof. *E. Jéquier* (Institut de Physiologie de l'Université de Lausanne). L'Obésité. Dérèglement du Bilan d'Énergie. (Um 16.30 Uhr im Hörsaal des Medizinisch-Chemischen Institutes, Bühlstrasse 28, Bern.)

Chemische Gesellschaft Fribourg. 24. Februar 1981: Prof. Dr. *G. Schatz* (Biozentrum, Universität Basel), Biogenese von Mitochondrien. (Um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg, Pérolles.)

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 25. Februar 1981: Prof. *Werner Richarz* (Technisch-Chemisches Laboratorium ETHZ), Autre procédé pour la production de l'aluminium. (Um 17.15 Uhr im Auditoire C, Collège propédeutique, Université de Lausanne-Dorigny.)

Université de Genève. Faculté des Sciences

Cours de Chimie Analytique de l'Environnement (pour post-gradués) du 27 avril 1981 à fin mars 1982.

Les cours ont lieu tous les lundis de 9h00 à 17h00 excepté au mois d'août (vacances). Le mois de juillet est généralement à temps complet ainsi que quelques autres périodes de courte durée.

Comme il est indiqué dans le plan d'études, un travail personnel correspondant à la durée d'un mois à plein temps est prévu à la fin des cours. Les frais d'immatriculation à l'Université se montent à environ FrS 350.– par semestre (soit environ FrS 700.–) pour le cours. Il existe cependant des conventions financières interuniversitaires.

Inscription: jusqu'au 15 février 1981

Renseignements: Département de Chimie minérale et analytique, secrétariat Sciences II, 1211 Genève 4
Tél. (022) 219355

Polarographische Spurenanalyse

Das Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie der Universität Bern veranstaltet am 24. März 1981 (ersatzweise 25.3.1981) in Zusammenarbeit mit der Firma *Metrohm AG* Herisau ein Seminar über Polarographische Spurenanalyse.

Die Veranstaltung bezweckt, Analytikern der Praxis einen Einblick in moderne polarographische Verfahren, ihre Grundlagen und Instrumentation, sowie Techniken der Probenvorbereitung zu geben. Das Seminar ist mit praktischen Demonstrationen verbunden.

Anfragen sind zu richten an:

Prof. Dr. E. Schmidt, Universität Bern, Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, CH-3000 Bern 9, Freiestrasse 3

Kunststoff wirksam und zuverlässig einsetzen

Institut für Technische Ausbildung (ITA)

Schaffhauserstrasse 228, Zürich

Mittwoch, 25. und Donnerstag, 26. Februar 1981

Technische Akademie Esslingen

In Zusammenarbeit mit dem SVMT (Schweizerischer Verband für die Materialprüfung der Technik)

Leitung:

Dr. *H. Mèrz*, LGZ Landis & Gyr Zug AG, Zug

Leiter der Materialprüfabteilung MPA

Qualitätsprodukte wirtschaftlich herstellen durch anwendungsge-rechte Prüfung und Auswahl der Werkstoffe

– für Konstrukteure und Entwicklungsingenieure, Werkstoffprüfer, Arbeitsvorbereiter, Qualitäts- und Zuverlässigkeitsingenieure

– aus den Bereichen Produktentwicklung, Forschung und Entwicklung, Fertigungsplanung, Technischer Einkauf, Materialprüfung und Anwendungsberatung

Ausland

Particle Size Analysis Conference

21–24 September 1981

Loughborough University

The fourth Conference to be held under the auspices of the Analytical Division of the Chemical Society will be held at the University of Loughborough on 21–24 September 1981.

Subject Matter of Conference

All aspects of particle size analysis and powder characterisation will be covered including sampling, the preparation of samples for analysis, experience with and improvement to existing methods, particle shape, on-line analysis, application of analyses to problems in industry. Past Conferences have proved beneficial as a forum for meeting analysts, equipment manufacturers, designers of new equipment and researchers developing new methods or exploring the validity of existing methods. The proceedings will be published and will be available to all those registering for the Conference. Papers will be published in English.

Exhibition

An exhibition of equipment will be held simultaneously with the Conference in an adjacent hall. A wide range of available instruments will be exhibited by the manufacturers.

The University

The venue of the Conference will be Loughborough University of Technology which was proud to house the first of the current series of Conferences on Particle Size Analysis in 1966. The University Campus is about a mile to the West of Loughborough within easy reach of the cities of Leicester and Nottingham with good communications to other parts of the country. The campus is only one mile from the M1 motorway there is an excellent train service with London less than two hours away and the East Midlands Airport offers a good service to Europe. The Conference will be residential with accommodation close to the Conference Hall, Dining Hall, bars etc.

Cost

The total cost of the Conference including accommodation in University Halls of Residence, all meals, refreshments, Conference Dinner and a bound copy of the Proceedings is likely to be in the region of £ 180 at 1980 prices.

Papers are invited generally on particle size analysis and powder characterisation but more specifically under the following headings. Please indicate under what headings your paper may be considered.

If you wish to submit a paper for consideration please send the title with a brief abstract (150 words) to the address below as soon as possible but not later than 31 October 1980.

P.J.Lloyd, PSA 81 Conference, Particle Technology Group, Chemical Engineering Department, University of Technology, Loughborough, Leics. LE11 3TU

Deutscher Ingenieurtag 1981

Zum 125jährigen Bestehen des VDI findet der Deutsche Ingenieurtag vom 2. bis 4. Juni 1981 in Berlin in einem besonders festlichen Rahmen statt. Sein Generalthema: «Technik im Dienste des Menschen» kann gleichsam als Leitmotiv über die 125jährige Tätigkeit des Vereins Deutscher Ingenieure und seine zukünftige Zielsetzung gestellt werden.

Verein Deutscher Ingenieure, Graf-Recke-Str. 84, Postfach 1139, D-4000 Düsseldorf 1, Telefon 0211/6214-1, Telex 08 586 525 vdi

Dosieren von Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen

Fachliche Leitung:

Dipl.-Ing. G. Vetter, Leonberg, und Referenten

Zielgruppe:

Der Lehrgang ist bestimmt für Ingenieure und fachlich qualifizierte Mitarbeiter des Maschinen- und Gerätebaues sowie der Verfahrenstechnik, die sich in Entwicklung, Versuch, Konstruktion und Fertigung mit Aufgaben aus dem Bereich der Dosier- und Abfülltechnik zu beschäftigen haben.

Inhalt:

Grundlagen – Überblick der Dosiereinrichtungen nach Medien-eigenschaften und Art der Massenabgrenzung – Dosiergenauigkeit – systematische Einflüsse – Eichen – Dosieren und Mischen – Grundanwendung – gravimetrische Dosierverfahren – Wägezel-

len und Messauswertung – Dosierbandwagen – Dosierschneckenwagen – Dosierdifferenzialwagen – Durchlaufmessgeräte für Feststoffe – Dosieren von Flüssigkeiten und Gasen mit Durchflusssystemen – Durchflusssysteme und Regelkreise – Energiezufuhr und Regelkreis – spezielle Probleme durch Pulsation und kleine Dosierströme – charakteristische Ausführungsformen – Chargendosierung mit Volumenzählern – kontinuierliche Mehrkomponentendosierung (inline-blending) – volumetrische Dosierung von Flüssigkeiten und Feststoffen – Dosierpumpen – oszillierende Dosierpumpen – konstruktive Ausführung (Triebwerke, Antrieb, Stellantriebe, Pumpenköpfe) – Installation (Pulsation, Leitungsberechnung, Vermeidung von Kavitation und anderen Störungen, Installationstips) – rotierende Dosierpumpen – Feststoff-Dosiergeräte, Vibrationsdosierer – Zellenratdosierer – Schneckendosierer – Kammerdosierer.

Nächster Termin:

12. und 13. Mai 1981

Ort:

Münster

Der Betrieb von Abfallbeseitigungsanlagen

Erfahrungen aus Praxis und Überwachung, Optimierungsbeispiele, Besichtigung

Fachliche Leitung:

Dr. J. Öltzschner, München, und Referenten

Zielgruppe:

Ein Seminar für Diplom-Ingenieure, Ingenieure (grad.), Betriebsbeauftragte und Betreiber von öffentlichen und privaten Beseitigungsanlagen; für Mitarbeiter aus kommunalen und staatlichen Fachverwaltungen, sowie sonstige Fachleute, die in der Abfallbeseitigung praktisch tätig sind.

Inhalt:

Richtlinien für den Betrieb von Abfallbeseitigungsanlagen – Betrieb einer Deponie – Betriebserfahrungen beim Betrieb einer Verdichtungsdeponie, dargelegt am Beispiel der Deponie «Ausserzell» – Betriebserfahrungen beim Betrieb einer Rottedeponie, dargelegt am Beispiel der Deponie «Schwäbisch-Hall» – Deponiefilm und Diskussion – Betriebserfahrungen beim Betrieb einer Sondermülldeponie, dargelegt am Beispiel der Deponie «Gallenbach» der Gesellschaft zur Beseitigung von Sondermüll m. b. H. – Sickerwasseranfall und Sickerwasserzusammensetzung, Sickerwasseranalytik, dargelegt anhand von Untersuchungsergebnissen sowie am Beispiel der Sickerwasserbehandlungsanlage der Deponie «Ausserzell» – Entgasungsverhalten einer Deponie, Gasanalytik und Massnahmen zur kontrollierten Deponieentgasung, dargelegt am Beispiel der Deponie «Eggingen» – Erfahrungen beim Betrieb einer kommunalen Abfallverbrennungsanlage mit Wärmenutzung, dargelegt am Beispiel der Müllverbrennungsanlage Nürnberg – Erfahrungen beim Betrieb einer Sondermüllverbrennungsanlage – Möglichkeiten der Wärmenutzung und Entwicklungstendenzen – Emissionsmessungen an Abfallverbrennungsanlagen und Möglichkeiten der Emissionsminderung – Möglichkeiten der Rückstandsverwertung – Diskussion.

Nächster Termin:

25. und 26. Mai 1981

Ort:

Nürnberg

Lösung von Emissionsproblemen bei der Abluft- und Abwasserbehandlung – Schnittstelle Luft/Wasser

Fachliche Leitung:

Prof. Dr. F. Malz, RWTH Aachen, und Referenten

Zielgruppe:

Der Lehrgang wendet sich an Umweltschutzbeauftragte, Abwasserfachleute aus dem industriellen und kommunalen Bereich, Behörden, Ingenieurbüros.

Inhalt:

Das rechtliche Instrumentarium – Probleme bei Abluftemissionen bei der Abwasserbehandlung im kommunalen und industriellen Bereich – Behandlung anorganischer Emissionen (Nassverfahren, Trockenverfahren) bei Kraftwerken, Eisen- und Stahlindustrie – Nichteisenindustrie – ausgewählte Beispiele aus dem Kläranlagenbetrieb – Behandlung organischer Emissionen in der chemischen Industrie – Innerbetriebliche Massnahmen – Abluftbehandlung bei der Abwasserbehandlung durch Kläranlagen – Besichtigung einer Kläranlage mit Turmbiologie.

Nächster Termin:

26. und 27. März 1981

Ort:

Düsseldorf

Sichere Handhabung brennbarer Stäube**Fachliche Leitung:**

Reg. Dir. Dr. rer. nat. G. Leuschke, Berlin und Referenten

Zielgruppe:

Das Seminar wendet sich an Planer, Hersteller und Betreiber von staubexplosionsgefährdeten Anlagen sowie an Sachverständige von Aufsichtsbehörden, Berufsgenossenschaften und Technischen Überwachungsvereinen.

Inhalt:

Staubexplosionen der letzten Jahre – Grundlegende Fragen der Sicherheitsproblematik – Explosionsschutz-Richtlinien über Stäube – Bestimmung sicherheitstechnischer Kenngrössen – Vermeidung von Staubexplosionen – Druckentlastung – Richtlinie VDI 3673 – Inertisierung – Explosionssperren – Explosionsunterdrückung – Beispiele aus der Praxis in Fallstudien – Kostenfragen in der Sicherheitstechnik – Filmvorführungen.

Nächster Termin:

4. und 5. Mai 1981

Ort:

München

Auskunft, Anmeldung und Programme:

Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Bildungswerk, Graf-Recke-Str. 84, Postfach 1139, D-4000 Düsseldorf, Tel.: 0211/6214214, 6214540, Telex 08586525 vdi.

Buchbesprechungen*Corrigendum*, Chimia 34 (1980) 403.**Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie**

Fe-Organic Compounds. Part C 3.

Der letzte Satz muss heissen: ³L-Liganden sind Gegenstand des zweiten Kapitels, das allerdings erst in einem nachfolgenden Band (oder Bänden) abgeschlossen werden wird. A. Ludi

Modern Synthetic Methods 1980

(Conference Paper of the Second International Seminar on Modern Synthetic Methods, Interlaken, 18/19 September 1980, organized by the Association of Swiss Chemists). Editor: R. Scheffold. 380 pages. Otto Salle Verlag Frankfurt/Berlin/München und Verlag Sauerländer, Aarau/Frankfurt/Salzburg. Preis broschiert Fr. 38.–.

Der vorliegende 2. Band behandelt zwei Themen: Im ersten Teil, über elektroorganische Synthese, führt Ebersson in die Grundlagen der Elektrolyse organischer Verbindungen ein, beschreibt den Aufbau der gebräuchlichsten Zellen und Elektroden, um schliesslich eine Klassifizierung der elektroorganischen Reaktionen vorzunehmen. Es wird darauf hingewiesen, dass Substitutions-, Additions-, Eliminations-, Kupplungs- und Fragmentierungsreaktionen sowohl unter oxidativen (an der Anode), als auch unter reduktiven Bedingungen (an der Kathode) durchgeführt werden können, worauf die Vielfalt der elektroorganischen Umsetzungen beruht. Das Kapitel über die synthetischen Anwendungsmöglichkeiten illustriert die farbige Palette von Transformationen, die mit «klassischer Chemie» nicht oder nur mit bescheidenen Ausbeuten durchführbar sind. – Im zweiten Teil wird die Herstellung von chiralen Zwischenprodukten mit hohen Enantiomerenüberschüssen behandelt, wobei die Referenten von verschiedenen Stoffklassen aus dem Reservoir von enantiomer reinen Naturprodukten ausgehen. Seebach zeigt am Beispiel der Weinsäure, wie ein sehr preisgünstiges optisch aktives Ausgangsmaterial durch geschickte Reaktionssequenzen in eine Vielzahl von nützlichen optisch aktiven Zwischenprodukten umgewandelt werden kann. Eine weitere Fundgrube von optisch aktiven Syntheseausgangsverbindungen öffnet Vasella in seinem hervorragend dokumentierten Beitrag, der die Möglichkeiten der Gewinnung von enantiomer reinen Verbindungen aus Zuckern beschreibt. Gegliedert nach einzelnen Zuckern, wird die Fülle von bereits realisierten Reaktionssequenzen aufgezeigt, die zu optisch aktiven Zwischenprodukten führen. Die heutigen Möglichkeiten des Einsatzes von Enzymen zur Herstellung von optisch aktiven Verbindungen werden von Fischli beschrieben. Die praktischen Einsatzarten der Enzyme (Zellkulturen, Zellsuspensionen, Enzymlösungen, adsorbierte Enzyme, ...) werden vorgestellt, gefolgt von enzymkatalysierten Umsetzungen nach Reaktionstypen gegliedert. Naturgemäss nehmen enzymkatalysierte Oxidationen, Reduktionen und Hydrolysen den breitesten Raum ein, während Oxigenierungs- und C,C-bindungsknüpfende Reaktionen nicht häufig vertreten sind. Abschliessend wird auch hier die Verwendung der durch Enzymkatalyse hergestellten Ausgangsverbindungen in der Naturstoffsynthese aufgezeigt. – Der vorliegende Band gibt zum ersten eine wertvolle, leicht fassbare, praxisorientierte Einführung in die elektroorganische Synthese, und zum zweiten eine hervorragende Übersicht der vielen Möglichkeiten zur Darstellung von enantiomer reinen Verbindungen, ausgehend von Weinsäure und Zuckern, oder mittels enzymkatalysierter Umsetzungen. Alle vier Kapitel sind englisch abgefasst.

H. Wetter

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. U – Uranium. Ergänzungsband, Part A: Das Element. 1980. 156 ills., 58 tab., XVI + 338 pages. Springer-Verlag Heidelberg/Berlin/New York. Geb. DM 777.–.

Während im Jahre 1936 für das Hauptwerk knapp 300 Seiten genügten, um das Element Uran erschöpfend zu behandeln, sind im Ergänzungswerk nicht weniger als neun Bände vorgesehen. Der soeben erschienene Band A2 präsentiert auf den ersten 16 Seiten einen knappen Abriss der Geschichte des Urans. Kernstück des Bandes ist das zweite Kapitel, in dem die Herstellung der wichtigen Uranisotope beschrieben wird, wobei natürlich ²³⁵U am meisten Platz beansprucht. Sehr ausführlich wird hier über die verschiedenen in der Praxis eingesetzten Anreicherungsverfahren sowie über neuere noch in der Entwicklung stehende Ansätze (soweit publiziert) referiert. Das dritte Kapitel ist den Eigenschaften der Uranisotope – Struktur und Zerfall, Kernspaltung – gewidmet. Ein grosser Teil des umfangreichen Datenmaterials wird hier tabellarisch zusammengefasst. Die zugängliche Literatur ist bis Mitte 1978 verarbeitet. A. Ludi

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

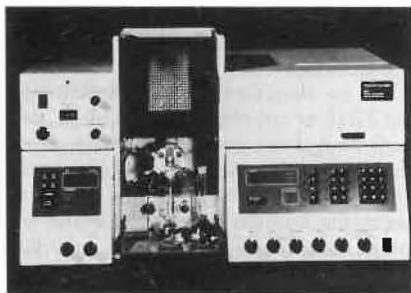
PUMPEN ...

... für HPLC oder aggressive Medien müssen nicht immer teuer sein, speziell wenn Sie die neu überarbeiteten und preiswerten Milton Ray Mini-Pumpen verwenden. Für Ihr Geld (Fr. 1875.-) erhalten Sie als Gegenwert eine Pumpe, die einfach und robust gebaut, sowie bei einem weiten Förderbereich von 13-780 ml/h ein geringes Totvolumen aufweist. Bei sehr guter Druckreproduzierbarkeit und einem maximalen Druck von 6000 PSI ist dies die billigste HPLC-Pumpenlösung. Für aggressive Medien sind Pumpenköpfe in Hastelloy C, Titan und Edelstahl lieferbar.

Leserdienst 9

Das neueste Zweistrahl-Atomabsorptions-Spektrophotometer Modell 2380 von Perkin-Elmer

Perkin-Elmer gibt die Einführung des neuesten mikroprozessorgesteuerten Zweistrahl-Atom-Absorptions-Spektrophotometer Modell 2380 bekannt. Die Mikroprozessorsteuerung verleiht diesem Modell die Fähigkeit, komplexe rechnerische Aufgaben und ausgeklügelte logische Programme schnell und genau durchzuführen. Das Modell 2380 ist mit einer Zweistrahl-Gitteroptik versehen, die ein optimales photometrisches Verhalten über den ganzen Wellenbereich gewährleistet und dies mit einem einzigen Gitter.



Es ist mit einer automatischen Kalibrier-
vorrichtung ausgerüstet, die bis zu drei
Standards über einen weiten Dynamik-
bereich kalibriert. Auf dem Anzeigefeld
des neuen Gerätes erscheinen die integrier-
ten Messwerte der Absorption und Kon-

zentration oder auch der Emissionsintensität, wobei die Messwerte entweder konstant angezeigt oder laufend aktualisiert werden. Die Integrationszeit kann zwischen 0,2 bis 60 Sekunden betragen. Es kann der Mittelwert, die Standardabweichung, der Variationskoeffizient gebildet sowie differenziert werden. Das Modell 2380 kann sowohl mit flammenloser als auch mit der Flammen-Atom-Absorptionsmethode verwendet werden.

Es ist ausserdem mit einem Brennersystem ausgerüstet, das auch mit andern Atom-Absorptions-Spektrophotometern von Perkin-Elmer verwendet werden kann. Dieses Brennersystem enthält eine Prallkugel, die die Empfindlichkeit sowie die Nachweisgrenze mit Luft/Azethylen-Elemente verbessert. Die Prallkugel kann durch einen Mischflügel ersetzt werden, welcher einerseits die Nachweisgenauigkeit für Elemente, die N_2O /Azethylen benötigen, verbessert und andererseits Lösungen analysiert, die eine hohe Konzentration gelöster Feststoffe erhalten oder die Prallkugel angreifen können.

Die mit einem Mikroprozessor ausgerüstete Brennersteuerung ermöglicht ein automatisches Zünden der Luft/Azethylen- und N_2O /Azethylen-Gasgemische und ist mit einer Sicherheits-Schaltungslogik versehen, die einen vollumfänglichen Schutz gegenüber jeder Art von Fehlbedienung bietet. Die Leistungsfähigkeit des Modelles 2380 kann ausserdem durch die folgenden Zubehörzusätze vergrößert werden: Probenautomat AS-50 für Flammenbetrieb, Graphitrohrküvette HGA-400 und HGA-500 sowie Probenautomat AS-40 für die Graphitrohrtechnik.

Leserdienst 10

Mikroanalysensystem auf Zentrifugalbasis

«Cobas» Bio ist ein von Roche entwickeltes Mikroanalysensystem auf Zentrifugalbasis, welches den ständig wachsenden Qualitätsanforderungen und dem Kostenbewusstsein in der klinischen Chemie gerecht wird. Dank seiner Flexibilität und dem Einsatz eines Mikroprozessors bietet es die Möglichkeit der Anwendung und der Programmierung modernster klinisch-chemischer Methodologien. Gerät, Reagenz, Methodik, Kontrollreagenzien und eine

ausgezeichnete Serviceorganisation bieten die Gewähr für optimale Laboranalytik und Qualität.



ausgezeichnete Serviceorganisation bieten die Gewähr für optimale Laboranalytik und Qualität.

Leserdienst 11

Neuer UV-Vis-Detektor von Spectra-Physics

Steuerung eines UV-Vis-Detektors auf Knopfdruck, das gab es bisher noch nicht. Der neue SP 8400 von Spectra-Physics, weltweit erstmals vorgestellt auf der Analytica 80, ist so einfach zu bedienen. Bei diesem Detektor mit variabler Wellenlänge gibt es keine frustrierenden und zeitaufwendigen Justierungen mehr, wenn die Lösungsmittelzusammensetzung oder die Wellenlänge geändert wird – ein Knopfdruck und die Automatik des Detektors bezieht alles auf die ursprüngliche Basislinie.

Wichtigste Merkmale des SP 8400 sind die Konstruktion des optischen Teils und die moderne Elektronik. Sie gewährleisten ein wesentlich geringeres Rauschen und eine ungleich höhere Empfindlichkeit gegenüber den bisher bekannten Detektoren. Die eingesetzte Messzelle eliminiert Basislinienschwankungen und Drift, verursacht durch Änderungen des Refraktions-Indexes und Durchflussschwankungen. Nur eine Lampe als Strahlungsquelle überdeckt den gesamten Bereich von 190 nm bis 600 nm. Der niedrige Rauschpegel des Detektors erlaubt Messungen bis zu 0,0025 Absorptionseinheiten. Das ist besonders wichtig beim

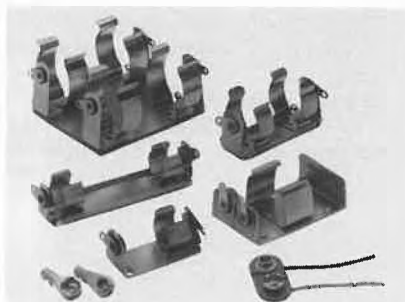
Spurennachweis von Substanzen. Die Spülung des Detektors mit Stickstoff ermöglicht eine Ausweitung der Nachweisgrenzen um den Faktor 10 bei Betrieb im tiefen UV. Anzuschliessen ist der SP 8400 an jeden Flüssigkeitschromatographen. Eine ideale Kombination ist der Einsatz dieses neuen Detektors in Verbindung mit dem SP 8000B, dem automatischen HPLC-System von Spectra-Physics. Hier wird der Detektor vom SP 8000B gesteuert. So kann die Wellenlänge mit der der SP 8400 arbeitet, vom 8000B aus vollautomatisch von 190 bis 600 nm geändert werden. Die Änderungsstufen sind zwischen 1 und 9 Nanometern frei zu wählen. Diese automatische Wellenlängendurchstimmung ermöglichtes, die maximale Absorption einer Probe zu ermitteln. Damit ist eine wesentliche Voraussetzung geschaffen, um auch kleinste Spuren mit grosser Genauigkeit nachzuweisen. Das ist besonders wichtig in der pharmazeutischen Forschung.

Leserdienst 19

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.



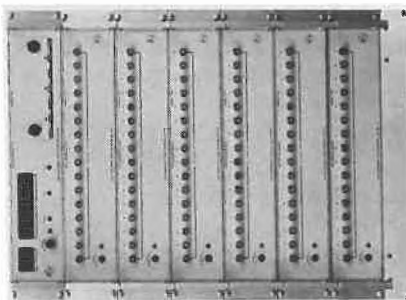
Verlangen Sie den grossen 30seitigen farbigen Katalog von G + P. Viele Teile sind ab Lager Zürich sofort erhältlich.

Leserdienst 20

Bis 96 Kurz-Zeitmessungen simultan!

Das Mehrkanal Zeitintervall Mess-System Modell 786 ist im Prinzip ein Zeitintervall-Zähler mit einem einzigen Start und mehreren separaten Stoppeingängen (bis max. 96). Es wurde zur Messung an Nuklear- und Laser-Systemen, zur Prüfung von Sprengstoffen und anderen sequenziellen Versuchsabläufen mit einer gemeinsamen Startzeit ausgelegt. Eine weitere mögliche Anwendung liegt im Bereich der Messung von Durchlaufzeiten bei der Entwicklung und Qualitätsprüfung von elektronischen Schaltungen.

Das System mit einer Zeitauflösung von 2 Nanosekunden besteht aus einer Basiseinheit und 1 bis 6 Einheiten zu je 16 Kanälen.



Die Datenausgabe erfolgt für jeden Kanal 7stellig über ein IEC-Bus Interface (IEEE-488, 1975 Standard) über welches das System ebenfalls komplett ferngesteuert werden kann.

Leserdienst 21

Kompaktes Behälter-Sterilbelüftungssystem

Neu: jetzt thermostabil

Das weit verbreitete MS-681 Filtersystem leistet seit 10 Jahren an vielen tausend Einsatzstellen zuverlässig seinen Dienst. Es versorgt Behälter unterschiedlichster Art in der Pharmazeutischen-, Lebensmittel-, Getränkeindustrie, in Laboratorien und Krankenhäusern mit steriler Luft. Dazu gehören u.a. auch Autoklaven, Tierisolatoren, Fermenter, Kulturgefässe, Brutschränke. In vielen Fällen schützen MS-681 Filter aber auch Menschen und Umgebung vor kontaminierter Luft aus Respiratoren, Schleimsaugern, Vakuumpumpen.



Entscheidende Kriterien dieses bewährten Systems sind: Absolutfilter aus hydrophoben Borosilikatglasfasern (Abscheidegrad 99,998 % nach DIN 24184) geringer Durchflusswiderstand, hohe Stoffaufnahmekapazität

(lange Lebensdauer), kompakte Bauweise (Filterkapsel \varnothing 95 mm, Höhe 25 mm), plissierte Anordnung der Filterfolie führt zu grosser Filternutzfläche, Filtergehäuse aus rostfreiem Stahl Nr.4435 mit vielfältigen Anschlussmöglichkeiten. Eine Begrenzung der Anwendungsmöglichkeit dieser preiswerten Ausrüstung lag bisher dort, wo Betriebstemperaturen $> 80^{\circ}\text{C}$ gefahren werden müssen oder wo Dampfautoklavierung resp. in-situ Dampfsterilisation zur Anwendung gelangen. Die jetzt lieferbare Filterkapsel Typ 136 schliesst diese Lücke. Das neu entwickelte Filter erlaubt wiederholte Sterilisation mit Dampf oder Heissluft bei Temperaturen bis max. 136°C .

Interessenten können über den Leserdienst ein Datenblatt mit Preisliste anfordern. Die Lieferfirma stellt ausserdem Spezialisten mit langjähriger Erfahrung für die konkrete Anwendungsberatung zur Verfügung.

Leserdienst 22

Filterkapseln zur Entfernung von Mikrokontaminationen aus Lösungsmitteln

Mit den lösungsbeständigen Prewflow[®] SR- und Acroflow[®] SR-Filterkapseln von Gelman können organische Lösungsmittel und Gase schon bei niedrigsten Differenzdrücken mit hohen Durchflussraten einwandfrei von Mikrokontaminationen ja sogar von Keimen befreit werden.

Prewflow[®] SR und Acroflow[®] SR sind in verschiedenen Ausführungen erhältlich:

- für eine vielseitige Blank- und Sterilfiltration von Lösungsmitteln und Gasen mit abgestuftem Feinheitsgrad von: 5, 1 und $0,2 \mu\text{m}$.
- für die einwandfreie Sterilbelüftung von Tanks und Behältnissen.

Unerwünschte Filter-Lösungsmittelreaktionen sind kaum zu erwarten, denn die Filterkapseln bestehen lediglich aus je zwei verschiedenen Werkstoffen hoher chemischer Resistenz. Prewflow[®] SR ist das Vorfilter. Es enthält ein Glasfaser-Mikrofilter und ist in der Standardlänge von 24,9 cm erhältlich. Zur Erhöhung der Filterleistung können die Kapseln zu mehreren Stück aufeinandergesetzt werden. Acroflow[®] SR ist das Absolutfilter. Es besteht aus zwei übereinanderliegenden Teflon[®] Membranfiltern, ist faserabgabesicher, sterilisierbar

MERCK Reagenzien
Chemikalien

Gräub ZUM RYFFELSPUNNEN BERN

031/ 22 70 61



und biologisch unbedenklich. Es wird auch in halber Grösse (12,7 cm) geliefert. Schon bei geringsten Drucken sind mit beiden Systemen erstaunlich hohe Durchflussleistungen zu erwarten. Aber auch erhöhte Arbeitsdrücke bis zu $5,6 \cdot 10^5$ Pa (5,6 bar) und Betriebstemperaturen bis 80°C sind zulässig.

Die lösungsmittelbeständigen Prewflow® SR- und Acroflow® SR-Filterkapseln eignen sich ausgezeichnet für eine problemlose Mikrofiltration von organischen flüssigen und gasförmigen Medien.

- in der chemischen Herstellungs- und Verfahrenstechnik
- in der Mikro-Elektronik
- in der Pharma- und Kosmetikproduktion

Leserdienst 24

Neue Generalvertretung

Instrumatic AG, die mit *Cahn Instruments USA* schon eine langjährige Zusammenarbeit gepflegt hat, hat nunmehr die Generalvertretung für alle Abteilungen und Geräte übernommen.

Cahn ist ein führender Hersteller von Mikrowaagen und Thermoanalyse-Geräten.

JMC hat sich besonders auf die Chemikalien der Platin-Gruppe spezialisiert und ist immer bereit, noch nicht Standard-Produkte auf Kundenwunsch herzustellen.

Osmium Tetroxyd wird als Fixiermittel in der Elektronenmikroskopie verwendet und ist ebenfalls in Salz und Lösung ab Lager lieferbar.

Für mehr Information verlangen Sie unseren ausführlichen Katalog: **Leserdienst 25**

Neue Firmenschriften

Edelmetallchemikalien ex Johnson Matthey Chemicals

Johnson Matthey Chemicals hat soeben einen neuen, mehrfarbigen Katalog über Edelmetallchemikalien publiziert.

Auf dem Titelbild finden wir Gold- und Silbergranulat, das in den Johnson Matthey Chemicals Raffinerien, den grössten Europas, geschmolzen wurde.

Der Katalog ist in zwei Teile aufgeteilt:

- JMC Gold und Silber-Metalle und Chemikalien
- JMC Chemikalien der Platinmetall-Gruppe (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os)

Alle Produkte werden übersichtlich dargestellt mit Bezeichnung, IUPAC Nomenklatur, Formel, Edelmetallgehalt, Löslichkeit sowie mit Gift- und Gefährlichkeits-Code. Neben vielen Gold- und Silber-Standardverbindungen sind Gold Kalium Cyanid, Silber Cyanid und Silberkalium Cyanid die meist verwendeten Produkte für die Galvanik. Diese Produkte sind ab Lager Zürich verfügbar.

Wheaton, ein umfassendes Programm von Apparaten und Glaswaren für die Mikrobiologie und Biochemie

Seit 1888 steht der Name *Wheaton* stellvertretend in der ganzen Welt für hochwertige Glaswaren. Durch diese geschichtliche Vergangenheit in der Glasverarbeitung ist die Firma Wheaton zu einem der bedeutendsten und grössten Glaswarenhersteller in der Welt herangewachsen. Diese langjährige Erfahrung macht es der Firma Wheaton möglich, Glaswaren und Apparate von jener hohen Qualität herzustellen, wie sie im Labor benötigt werden. Sorgfältige Kontrollen vom Rohstoff bis zum Endprodukt garantieren höchste Qualität, Gleichmässigkeit und Genauigkeit.

Geschickte Glastechniker mit langjähriger Erfahrung produzieren mit Hilfe von Maschinen, die in den meisten Fällen speziell entwickelt worden sind, eine breite Palette an hochwertigen Laborwaren aus Glas und Kunststoff, die allen Anforderungen von Laboratorien gerecht werden. Sie verwenden besondere Wheaton - Glassorten, die hitzebeständig, chemisch resistent sind oder besondere Lichtleitungseigenschaften besitzen.

Soeben ist der neue Hauptkatalog erschienen. Verlangen Sie diese umfassende Dokumentation mit: **Leserdienst 26**

Chemie-Wirtschaft

Chemie und Filter ist für die 80er Jahre gut vorbereitet: erweiterte Produktionsstätten in Heidelberg

Chemie und Filter GmbH, ein führendes Unternehmen auf dem Sektor «Dosier-, Mess- und Regeltechnik» wird grösser. Das Gesamtareal wurde auf 18000 m^2 Industriegelände vergrössert, die Produktionsstätten (Produktion, Entwicklung, Verwaltung) auf 7000 m^2 erweitert und damit sind gleichzeitig weitere, moderne Ausbildungs- und Arbeitsplätze geschaffen.

Diese Expansion wurde notwendig durch ständig steigende Nachfrage nach CfG-Produkten - beispielsweise für Industrieprozesse, Labortechnik, für umweltfreundliche Trink-, Brauch- und Abwasserbehandlung und für die Schwimmbeckenwasseraufbereitung.

Auch für die nächsten Jahre erwartet die Unternehmensleitung überdurchschnittliche Zuwachsraten. Mit den Neubauten ist CfG dafür gut gerüstet.

Der Erfolg der Firmengruppe (245 Mitarbeiter, 33 Mio. Umsatz, Exportanteil 51%) ist sehr eng mit dem Unternehmer Viktor Dulger verbunden. Vor genau 20 Jahren erkannte er die Bedeutung neuer, rationeller, präziser und umweltfreundlicher Technologien und Produkte. 1964 gründete er CfG für Produktion und Vertrieb in Heidelberg.

Über 40 Patente beweisen die Innovationsstärke seines Unternehmens. In 60 Länder werden CfG Produkte exportiert.

Chemie und Filter GmbH unterhält in Europa Tochtergesellschaften in der Schweiz, Österreich, Frankreich, Belgien und Grossbritannien, in Übersee in USA,

Kanada und Australien. In allen wichtigen Industrieländern wird die Firma durch autorisierte Vertretungen repräsentiert.



Neues Verwaltungsgebäude der Chemie und Filter GmbH in Heidelberg

Höchstwerte für Gewinn, Umsatz und Auftragseingang

Varian Associates Inc. weist für das am 30. September abgeschlossene Geschäftsjahr neue Höchstwerte für Gewinn, Umsatz und Auftragseingang aus. Der Umsatz stieg um 26% auf \$ 621 Mio. Der Auftragseingang betrug \$ 662 Mio., was einer Steigerung von 17% entspricht. Der Auftragsbestand am Ende des Geschäftsjahres war mit \$ 318 Mio. 16% höher als im Vorjahr.

Der aus vergleichbarer Geschäftstätigkeit erwirtschaftete Gewinn stieg im Jahre 1980 um 13% oder \$ 21,2 Mio. auf \$ 2,66 pro Aktie, gegenüber \$ 18,7 Mio. oder \$ 2,50 pro Aktie im Vorjahr.

Nach der Auflösung einer im Vorjahr vorgenommenen Rückstellung von \$ 900 000, für Kosten im Zusammenhang mit der Stilllegung eines Geschäftszweiges, betrug der Nettogewinn pro Aktie (fully diluted) \$ 2,77 verglichen zu \$ 1,13 im vorhergehenden Jahr.

In seinem Kommentar zum Geschäftsgang im Fiskaljahr 1980 wies *Norman Parker*, Präsident der Gesellschaft, darauf hin, dass sowohl der Umsatz als auch der Betriebsgewinn sich gegenüber dem vorhergehenden Jahr um 26% verbessert haben. Erhöhungen der Zinslasten um 70% haben jedoch den Nettozuwachs des Gewinnes auf 13% reduziert.

Ungefähr ein Fünftel des Umsatzes (\$ 125 Mio.) entfallen auf Tochtergesellschaften in Europa.

Broschüre Generalversammlung 1980

Die letztjährige Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI), welche am 19. Juni 1980 in Flims stattgefunden hat, war dem Thema «Das Risiko der Produkthaftpflicht in der chemischen Industrie» gewidmet.

Dr. *Hans-Viggo von Hülsen*, Bereichsleiter Rechtswesen Ausland bei den Volkswagenwerken in Wolfsburg (BRD) erläuterte in seinem Referat das Problem der Produzentenhaftung aus sozialer Sicht sowie die weltweiten Trends in der Produkthaftpflicht. Insbesondere wies er darauf hin, dass die Entwicklung im Laufe der Zeit zu einer sehr strengen Haftung für schuldhaft zugefügte Schäden geführt habe.

Der Stellung des Schweizer Produzenten, Exporteurs, Importeurs, Zulieferers, usw. in der Produkthaftpflicht war das Referat von Dr. iur. *Hans Nater*, Zürich, gewidmet. Wie immer die Produkthaftpflicht auf europäischer Ebene im Verhältnis zwischen Konsument und Hersteller geregelt werde, unterstrich *Nater* in bezug auf die bestehenden EG-Richtlinienentwürfe, sollten einige grundlegende Postulate erfüllt werden.

Erwin C. Widmer, Vizedirektor der F. Hoffmann-La Roche & Co AG in Basel beleuchtete das Thema Risiko-Management

unter den Aspekten Erfassung, Reduktion und Verteilung des Risikos. Der Referent zeigte mit seinen Ausführungen auf, dass die heutige Entwicklung nicht nur eine wesentliche Erhöhung der Versicherungskosten bedeute, sondern dass der Versicherer auch bedeutend detailliertere Angaben über potentielle Risiken benötige.

Die Möglichkeiten der Versicherung des Produkthaftpflichttrisikos bildeten das zentrale Thema im Referat von *Willi Schürpf*, stellvertretender Direktor der «Zürich»-Versicherungsgesellschaft. Das Produkthaftpflichtrisiko 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. Die Versicherung sei wohl die wichtigste Möglichkeit, die schwer abschätzbaren Risiken zu überwälzen und durch budgetierbare Versicherungsprämien zu ersetzen.

Diese vier Referate sind soeben in Form einer Broschüre (deutsch/französisch) erschienen, welche gratis beim Informationsdienst der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, Postfach, 8035 Zürich (Tel. 01/363 1030) bezogen werden kann.

IC

Aussichten und Probleme der europäischen Chemie

Die SCI-Tagung in Zürich

Ende Oktober fand in Zürich die Jahreskonferenz 1980 der europäischen Sektion der Society of Chemical Industry (SCI) unter dem Generalthema «Die chemische Industrie in einer wettbewerbsintensiven Welt» statt. Die Tagung, an welcher bedeutende Vertreter der Europäischen Kommission sowie der amerikanischen und europäischen Chemie teilnahmen, stand unter dem Vorsitz von Dr. *A. Hartmann*, Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie.

Europäische Chemie: Die Ausgangslage

In seinem Referat über die Probleme und Aussichten der europäischen chemischen Industrie ging *H.-J. Strenger*, Stellvertretender Vorsitzender des Vorstandes der Bayer AG, Leverkusen, auf die Ausgangslage der europäischen Chemie ein. Die folgenden Ausführungen sind seinem Referat, das in englischer Sprache vorliegt, entnommen.

Die Nachkriegsjahre der europäischen Chemie sind vorbei, die Wachstumsraten sind gesunken; Gewinne und Umsätze wachsen weniger schnell und zudem sind in mehreren Bereichen neue Probleme aufgetaucht, welche die Entwicklung in den achtziger Jahren erheblich beeinflussen werden. Dennoch ist die Ausgangsbasis der Chemie in Europa nicht so schlecht und die neuen Probleme können auch als Herausforderung für die Zukunft aufgefasst werden. Denn die weltweiten Umsätze der chemischen Industrie der neun EG-Staaten

betragen 1979 immerhin 26,8% der gesamten Weltchemie-Umsätze; für ganz Westeuropa lautet die vergleichbare Zahl sogar 33%. Im Vergleich zu den Vereinigten Staaten und den Ostländern mit je rund 22% und Japan mit 10,5% verfügt Europa über eine starke Ausgangsposition.

Rohstoffe und Energie

Es ist wohlbekannt, dass die europäische chemische Industrie in besonderem Masse vom importierten Erdöl als Hauptrohstoff für die chemische Produktion abhängig ist. Auch in Zukunft wird das Erdöl diese Funktion behalten. Hauptprobleme werden in den achtziger Jahren, gemäss *Strenger*, nicht die Frage des Erdölangebotes, sondern die zukünftigen Preissteigerungen sein. Ausser während zeitlich begrenzten Engpässen und lokalen, politisch bedingten Mangelsituationen, dürfte Erdöl als Rohstoff in Zukunft in genügendem Masse vorhanden sein. Das Interesse wird sich darum eher den unvermeidlichen Preiserhöhungen im Erdölsektor zuwenden. Diese Erhöhungen werden sich logischerweise auch bei den Erdölderivaten bemerkbar machen. Deshalb wird die chemische Industrie nicht in der Lage sein, diese erhöhten Preise selbst zu absorbieren, sondern wird sich gezwungen sehen, sie weiterzugeben.

In diesem Zusammenhang ist oft die Frage der Substitution von chemischen Produkten durch natürliche Erzeugnisse wie Holz, Metall, Papier usw. diskutiert worden. Auch diese Produkte werden ihrerseits von Preiserhöhungen betroffen sein und in vielen Fällen nicht die spezifischen Qualitäten der chemischen Erzeugnisse aufweisen, was eine Substitution als höchst unwahrscheinlich erscheinen lässt. Ganz im Gegenteil, in den kommenden Jahren wird sich die Nachfrage nach Chemieprodukten eher erhöhen, man denke z. B. an die vielfältigen Anwendungsgebiete in der Automobilproduktion, welche bezwecken, das Gewicht der Automobile drastisch, zum Teil durch gesetzliche Massnahmen verordnet, zu senken.

Auch wenn die chemische Industrie in voraussichtlicher Zukunft vom Erdöl abhängig sein wird, dürfen nicht die Möglichkeiten des Einsatzes von alternativen Energie ausser acht gelassen werden: Schieferöl, Erdgas, der Einsatz von Biomasse, Kohleverflüssigung, usw. Alle diese Energien müssen als Rohstoffe für die Produkte der chemischen Industrie erhalten bleiben und die Allgemeinheit sollte zur Kenntnis nehmen, dass sie zu kostbar sind, um nur gerade verbrannt zu werden.

Forschung und Entwicklung (F+E)

Rohstoffe und Energie sind nicht die einzigen Kostenfaktoren, welche die chemische Industrie belasten. Oft erwähnt und beschrieben werden die extrem hohen Kosten für Forschung und Entwicklung, welche sich im Durchschnitt für europäische Chemieunternehmen auf 5%-7% der Umsätze belaufen, in den Sektoren Agrochemie und Pharmazeutika gar auf 10%

bis 12% ansteigen. F + E haben in Europa traditionellerweise starke Impulse erhalten, welche die Anstrengungen zur Produktinnovation und zu qualitativ hochstehenden Erzeugnissen erheblich gefördert haben.

Das wirkliche Problem liegt in der Tatsache, dass ein Grossteil der Forschungskosten exogene Gründe hat. Die Anforderungen an die Registrierung usw. sind laufend im Zunehmen begriffen. Zu einem überwiegenden Teil werden Ausgaben getätigt, die mehr den Anforderungen der wachsenden Bürokratie genügen, als denjenigen des Verbrauchers, Konsumenten oder der Umwelt. Die chemische Industrie stellt sich nicht gegen eine vernünftig durchgeführte Kontrolle ihrer Erzeugnisse, aber es muss ein gangbarer Weg zwischen Kosten und Effizienz gefunden werden. In diesem Bereich hat die Chemie schon immer ihre Verantwortung wahrgenommen und unter Beweis gestellt.

Lohnkosten

Eine weitere Belastung für die europäische Chemie stellen die hohen Lohnkosten dar, welche weltweit zu den höchsten gehören. Heute liegen die Löhne in den Vereinigten Staaten weit unter dem Niveau Europas, während diese Relation vor rund zehn Jahren im Vergleich zu Deutschland, Belgien und den Niederlanden noch umgekehrt war. Im Interesse des Fortbestehens der Chemieunternehmen und der langfristigen Erhaltung der Arbeitsplätze sind, gemäss Strenger, in gewissen Ländern Verhandlungen mit der öffentlichen Hand am Platze. Zudem gilt es eine grössere Effizienz in der Produktion aufgrund der Einführung neuer Produkte und neuer Arbeitsprozesse zu erreichen.

Sinkende Wachstumsraten

Die enormen Kostensteigerungen ereignen sich in einer Periode sinkender Wachstumsraten im Vergleich zu den drei vergangenen Jahrzehnten. In den achtziger Jahren sind noch allgemeine Wachstumsraten von 2% bis 3% zu erwarten, im Sektor Chemie hingegen werden sie bei höchstens 4% bis 5% liegen.

Die hohen Wachstumsraten der fünfziger und sechziger Jahren hatten es erlaubt, die Kapazitäten voll auszuschöpfen und die steigenden Kosten zu verkraften. Mit den sinkenden Zuwachsraten konfrontiert, hat sich die europäische Chemie einem grundlegenden Lernprozess zu unterziehen, der schon durch die Auswirkungen der ersten Ölkrise eingesetzt hatte. Aber diese Anpassung ist noch nicht abgeschlossen, wie uns die Erfahrungen heute zeigen. Investitionsentscheide dürfen nicht nur auf dem Hintergrund der eigenen Firmeninteressen gefällt, sondern müssen vermehrt auf die Strukturveränderungen der Märkte ausgerichtet werden. Aggressive Preispolitik auf der Basis voll ausgelasteter Kapazitäten sollte, vorab in rezessiven Jahren, nicht im Vordergrund der Geschäftspolitik stehen. Vielmehr geht es darum, die Gewinnspan-

nen zu verbessern, um die Kapitalbasis für zukünftige Belastungen zu verbessern.

Neben weiteren Faktoren, wie den Dumpingproblemen im Zusammenhang mit Osteuropa, der Industrialisierung der OPEC- und Entwicklungsländer, dem zunehmenden Protektionismus im Welthandel, den Fragen des Umweltschutzes sowie dem Imageproblem der chemischen Industrie, ging Strenger auf den verschärften Wettbewerb zwischen Europa und Amerika ein.

Die Wettbewerbssituation zwischen der europäischen und der amerikanischen Chemie
Zusätzlich zu den obenerwähnten Fragen sieht sich die europäische chemische Industrie mit einem aggressiveren Wettbewerb

der Amerikaner in Europa konfrontiert. Es geht hierbei nicht nur um die Exporte nach Europa; amerikanische Unternehmen konkurrieren auch europäische Anbieter in ihren traditionellen Märkten in Afrika und Lateinamerika. Es besteht kein Zweifel, dass die Preise für Erdöl und Gas für die amerikanischen Chemiefirmen künstlich tief gehalten werden. Bis die Preiskontrollen in diesem Bereiche aufgegeben werden, wird die europäische Chemie noch erhebliche Schwierigkeiten wegen der tiefen Erdölpreise in Kauf nehmen müssen. Deshalb sollte der Dialog mit den USA weitergeführt werden, um diese künstlichen Vorteile zu beseitigen. Auf europäischer Seite sollte jedenfalls nicht mit Retorsionsmassnahmen geantwortet werden. IC

Bericht über die Umsatzentwicklung im Jahre 1980

Ciba-Geigy erzielte im Geschäftsjahr 1980 einen Konzernumsatz von 11,9 Milliarden Franken. Damit wurden die Verkäufe des Vorjahres um rund 2 Milliarden Franken oder 20 Prozent übertroffen. Werden die Verkäufe der im vierten Quartal 1979 und im Laufe des Jahres 1980 neuerworbenen Gesellschaften ausgeklammert, so ergibt sich eine Umsatzzuwachsrate von rund 15 Prozent. Die Wechselkursänderungen wirkten sich im Gegensatz zu den letzten Jahren als Folge relativ stabil gebliebener Kursrelationen nicht nennenswert aus, sofern die Hochinflationen im lateinamerikanischen Raum nicht berücksichtigt werden. Bei den biologischen Divisionen ist die Umsatzausweitung vor allem mengenmässigen Mehrverkäufen zuzuschreiben. Demgegenüber machte sich bei den Industriedivisionen im zweiten Halbjahr eine spürbare Abflachung der Mengenkonjunktur bemerkbar. Die Verkaufspreiserhöhungen vermochten die starke Verteuerung der Materialkosten sowie die Auswirkungen der Inflation auf die übrigen Kosten nur teilweise zu kompensieren.

Trotz der ungünstigen konjunkturellen Entwicklung in den Abnehmerindustrien wiesen die *Divisionen Farbstoffe und Chemikalien*, bei allerdings stagnierendem Mengengeschäft, sowie *Kunststoffe und Additive*

Umsatzsteigerungen auf. Bei der Division Kunststoffe und Additive haben sich die Verkäufe ausser durch Preisadjustierungen auch dank der Neuaquisitionen, auf die rund die Hälfte der Zuwachsrate entfällt, erhöht. Einen massgeblichen Anteil an der Umsatzausdehnung in der *Division Pharma* hatten die Verkäufe in den USA sowie die erfolgreiche Einführung neuer Produkte. Die Umsatzentwicklung in der *Division Agro* ist zu einem wesentlichen Teil auf die gute Aufnahme neuer Produkte im Markt bei allen grösseren Konzerngesellschaften zurückzuführen. Die Verkäufe der *Airwick-Gruppe* liegen im Rahmen der Erwartungen. In der Umsatzzunahme bei der *Ilford-Gruppe* widerspiegeln sich die in Zusammenhang mit dem Anstieg des Silberpreises notwendig gewordenen Verkaufspreiserhöhungen. Die Umsatzausweitung in der Gruppe *Elektronische Geräte* ist zum überwiegenden Teil auf den Einbezug seit 1. Januar 1980 der neuakquirierten Mettler-Gruppe zurückzuführen.

Wegen den inflationsbedingten Auswirkungen auf den Kostenblock erlaubt die starke Umsatzausweitung keine entsprechenden Rückschlüsse auf den Konzerngewinn, wie dies in Zeiten stabiler Umweltbedingungen möglich war. Über die Ertragsentwicklung im vergangenen Geschäftsjahr wird Ciba-Geigy Ende Februar 1981 orientieren. Die Generalversammlung ist auf den 13. Mai 1981 angesetzt.

Die bereichswise Verkäufe betragen:

Divisionen und Gruppen	1980 Mrd. Fr.	1979 Mrd. Fr.	Veränderung in %
Farbstoffe und Chemikalien	2,00	1,86	+ 7
Pharma	3,22	2,73	+ 18
Agro	2,68	2,24	+ 20
Kunststoffe und Additive	2,34	1,99	+ 18
Airwick	0,62	0,47	+ 32
Ilford	0,62	0,47	+ 32
Elektronische Geräte	0,43	0,13	
Total Konzern	11,91	9,89	+ 20

Forschung, Wissenschaft

Chemie mit Myonen*

Hanns Fischer

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurer Strasse 190, CH-8057 Zürich

Abstract

Myonium, a light hydrogen atom, myoniumsubstituted organic compounds and free radicals are formed after stopping positive myons in liquids. They are detected and their reactions are followed by the myon spin rotation (μ SR) technique. The principles of the method are outlined. Further, applications are described in the fields of kinetic isotope effects of hydrogen isotopes, radiation chemistry, formation and structure of transient free radicals and reaction kinetics of free radicals in liquids. Most of the work presented was carried out by the author's research group at the Swiss Institut for Nuclear Research, Villigen.

1. Allgemeines

Als Grundbausteine der Materie sind jedem Chemiker die Nukleonen, das Proton und das Neutron, geläufig, aus denen die relativ schweren, elektrisch positiv geladenen Atomkerne bestehen, sowie die viel leichteren, negativ geladenen Elektronen, welche in chemischen Strukturen die Kerne umhüllen. Weit weniger bekannt sind die vielen anderen Mitglieder des Elementarteilchenzoos, wie Myonen, Pionen, Kaonen, Hyperonen, und dies zu Recht: Sie kommen zwar in der Natur vor, z. B. in der Höhenstrahlung, die meisten zerfallen aber sehr rasch, so dass sie zum Aufbau stabiler Materie nicht beitragen können. Trotzdem lässt sich folgendes denken: Viele der genannten Teilchen tragen eine positive oder eine negative Elementarladung. Sie können also in Materie die Rolle der Atomkerne übernehmen, wenn sie positiv geladen sind, oder der Hüllelektronen, wenn sie negative Ladung tragen. So entstünden Gebilde, die zwar kurzlebig, im übrigen aber den üblichen chemischen Strukturen durchaus ähnlich sind. Gelingt es nun, diese Spezies direkt sichtbar zu machen und ihre Eigenschaften zu messen, so eröffnet sich ein neuer Weg zum Studium des Aufbaus der Materie und ihrer Transformationen. Tatsächlich wurden in den vergangenen Jahrzehnten, als intensive künstliche Quellen für kurzlebige Elementarteilchen verfügbar wurden, eine ganze Reihe exotischer Atome entdeckt [1, 2]: Positronium und Myonium als Einelektronenatome mit einem positiven Elektron, dem Positron, bzw. einem

positiven Myon als Kern, myonische und pionische Atome, bei denen ein Hüllelektron durch ein negatives Myon oder Pion ersetzt ist, und Baryonium, ein Proton-Antiproton-Atom. Die Bildung mesischer Moleküle, in denen negative Myonen Elektronen substituieren, wird zur Zeit stark diskutiert, weil sie zu Kernfusion führen sollten.

Tabelle 1: Eigenschaften des positiven Myons und des Myoniumatoms im Grundzustand

μ^+	Masse	0.11261 Protonenmassen
	Spin	$\frac{1}{2}$
	Magnetisches Moment	3.18335 Protonenmomente
	Lebensdauer	2.1971 μ s
	Larmorfrequenz	13.5538 kHz/Gauss
Mu	Masse	0.11315 H-Atommassen
	Bohr-Radius	0.5317 Å = 1.0043 a_0 (H)
	Ionisationspotential	13.539 eV = 0.9957 I(H)

Dieser Aufsatz behandelt Anwendungen des positiven Myons in der Chemie. Eigenschaften dieses Teilchens sind in Tabelle 1 angegeben. Als Lepton ist das Myon streng genommen ein schweres Positron, chemisch gesehen benimmt es sich jedoch wie ein leichtes Proton und wird deshalb im folgenden in diesem Sinne behandelt. Treffen positive Myonen auf Materie, so führt, wie zuerst von Telegdi formuliert [3], die Kombination mit einem der allgegenwärtigen Elektronen zur Bildung eines Einelektronenatoms μ^+e^- , dem bereits oben erwähnten Myonium. Obwohl das Myon nur $1/9$ der Masse des Protons besitzt, ist die reduzierte Masse von Myonium noch durch die des noch leichteren Elektrons bestimmt und innerhalb 0.5% mit der des normalen Wasserstoffatoms $H = p^+e^-$ identisch. Dies bewirkt, dass sich auch die Bohr'schen Radien und Ionisationspotentiale von Myonium- und Wasserstoffatom praktisch gleichen (Tabelle 1), und bedeutet, dass Myonium (chemisches Symbol Mu) als neues, leichtes Wasserstoffisotop anzusehen ist, welches sich chemisch völlig analog wie die schwereren Schwestern Protium, Deuterium und Tritium verhalten sollte, abgesehen von durch Massenunterschiede bewirkten Iso-

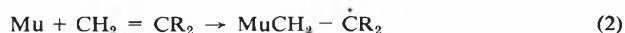
* Vortrag bei der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbands, 15. Februar 1980, Zürich.
Eingang des Manuskriptes: 22. Dezember 1980.

topieeffekten. Als Reaktionen werden zum Beispiel erwartet:

Abstraktionen (X = H, Br)



Additionen, z. B. an Olefine, Aromaten etc.



Radikalkombinationen, wie



Elektronentransferprozesse



oder



Mit der später behandelten Technik der Myon Spin Rotation (μSR) steht eine Methode zur Verfügung, welche es erlaubt, Myonen in Materie im Zeitbereich von 10^{-9} bis etwa 10^{-5} sec nach dem Auftreffen nachzuweisen, gleichzeitig die molekulare Umgebung des Myons festzustellen, also Myonium, myonhaltige diamagnetische Verbindungen (MuX , MuOH) und myoniumsubstituierte freie Radikale ($\text{MuCH}_2 - \dot{\text{C}}\text{R}_2$) voneinander zu unterscheiden, und die Geschwindigkeit ihrer Reaktionen aus dem Zeitverhalten der entsprechenden Signale zu bestimmen. Dies eröffnet Anwendungen in verschiedenen physikalisch-chemischen Forschungsbereichen:

(1) Reaktionskinetik von Wasserstoffatomen. – Würde Myonium exakt gleich schnell wie ein normales H-Atom reagieren, so wäre es selbstverständlich uninteressant. Der grosse Massenunterschied lässt jedoch bei aktivierten Reaktionen von Typ (1) und (2) grosse primäre kinetische Isotopieeffekte erwarten, welche zum Test reaktionskinetischer Theorien herangezogen werden können.

(2) Kurzzeitstrahlenchemie. – Nach dem Abbremsen findet man Myonen in diamagnetischen Verbindungen oder als Myonium vorliegend, wobei die Verteilung vom vorgelegten Substrat abhängt. Dies lässt Rückschlüsse auf die Art der Prozesse zu, welche innerhalb einer Nanosekunde nach dem Eintreffen des Myons ablaufen.

(3) Bildung und Struktur myoniumsubstituierter Radikale. – Im Prozess (2) entsteht ein organisches freies Radikal, in dem ein H-Atom durch Myonium substituiert ist. Aus dem Experiment gewinnt man, ähnlich wie in der Elektronenspinresonanzspektroskopie freier Radikale, die Hyperfeinwechselwirkung zwischen Myonkern und ungepaartem Elektron. Hieraus folgt die Struktur der Spezies. Bei Vorliegen mehrere Radikalsorten in einer Probe lassen sich relative Additionsraten von Wasserstoffatomen bestimmen. Gleichzeitig gibt die Hyperfeinwechselwirkung Information über die innere Dynamik der Radikale.

(4) Myonen als Sonden in der Radikalreaktionskine-

tik. – Reagieren die myoniumsubstituierten Radikale, z. B. in Zerfallsprozessen, so ändert sich das μSR -Signal. Aus dieser Änderung, im allgemeinen einer Dämpfung, folgt die kinetische Konstante der Reaktion. Das Myon ist an der Reaktion selbst nicht beteiligt und wirkt lediglich als Sonde. In den folgenden Kapiteln wird gezeigt, dass sich mit dieser Methode auch Reaktionen messen lassen, die anderen reaktionskinetischen Verfahren unzugänglich sind.

Chemische Untersuchungen mit Myonen erfordern hochintensive Myonquellen, die nur an wenigen Stellen zur Verfügung stehen. Deshalb ist die Forschung auf diesem Gebiet vor allem an den zur Zeit besten Mesonenfabriken konzentriert, an der Three University Meson Facility (TRIUMPF), Vancouver, und am Schweizerischen Institut für Nuklearforschung, (SIN), Villigen. Während die TRIUMPF-Gruppe sich auf die Chemie von Myonium in der Gasphase konzentriert [2], haben wir am SIN vor allem Prozesse in flüssigen Medien untersucht. Über unser Projekt [4] soll hier berichtet werden. Der Neubau und Ausbau ähnlicher Einrichtungen in weiteren Ländern (USA, UdSSR, Japan, Niederlande, England) lässt für die Zukunft stärkere Aktivitäten erwarten.

2. Myon Spin Rotation

In den Experimenten werden spinpolarisierte positive Myonen eingesetzt, d. h. Myonen, deren Spindrehimpulsvektoren vorzugsweise parallel oder antiparallel zur Teilchenflugrichtung stehen. Diese erzeugt das SIN wie folgt: Protonen, beschleunigt auf 590 MeV kinetischer Energie, treffen auf ein Metalltarget, z. B. auf Be, wobei positive Pionen gebildet werden. Diese zerfallen während des Fluges, gebündelt in einem 8 m langen longitudinalen Magnetfeld, mit einer mittleren Lebensdauer von 26 ns in Myonen nach



Drehimpulserhaltung und negative Helizität des Neutrinos ν_μ bewirken, dass der Spin des entstehenden Myons im Ruhesystem des Pions antiparallel zur Flugrichtung des Myons ausgerichtet ist. Somit haben den Myonkanal verlassende Myonen mit verschiedenen Geschwindigkeiten verschiedene Spinrichtungen, und man kann durch Geschwindigkeitsselektion spinpolarisierte Strahlen (typisch 70% Strahlpolarisation in Vorwärtsrichtung bei Impulsen von etwa 115 MeV/c) erzeugen.

Die Myonen werden auf gewünschte Geschwindigkeiten abgebremst und in der Probe gestoppt. Danach zerfallen sie mit einer mittleren Lebensdauer von $2,2 \mu\text{s}$ nach



in hochenergetische Positronen e^+ , welche die Probe verlassen. Aus Erhaltungsgründen ist der Zerfall (7) ebenfalls asymmetrisch: Die Emission der Positronen erfolgt bevorzugt in der momentanen Spinrichtung der

Myonen. Die Myon Spin Rotation beobachtet nun zeitliche Richtungsänderungen des Myonspins zwischen Myonstop und Myonzerfall. Die am SIN von verschiedenen Gruppen benutzte Apparatur ist schematisch in Abb. 1 dargestellt: Die Probe *S*, die Substanz bei chemischen Untersuchungen in einer dünnwandigen Glaskugel mit ca. 30 mm Durchmesser, ist umgeben von Scintillationszählern (*a, b, c, f_{1, f₂}, p_{1, p₂}*), welche einen Fluoreszenzlichtpuls abgeben, wenn sie von einem hochenergetischen Teilchen durchsetzt werden. Photovervielfacher wandeln die Lichtimpulse in elektrische Pulse um. Diese werden einer Logikschaltung zugeführt. Tritt ein Myon ein und stoppt in der Probe, so sprechen die Zähler des Einfallsteleskops *a, b, c* gleichzeitig an, während die übrigen Zähler kein Signal liefern. Ein Zerfallspositron in Vorwärtsrichtung kann entsprechend durch Ansprechen von *f₁* und *f₂*, aber nicht *a, b, c, p_{1, p₂}*, in perpendikularer Richtung durch Ansprechen von *p₁* und *p₂*, aber nicht *a, b, c, f_{1, f₂}* erkannt werden. In der Apparatur startet ein gestopptes Myon eine Uhr, sie wird durch das zugehörige Zerfallspositron angehalten, die Zeitdifferenz in einem Time-to-Amplitude-Converter (TAC) in einen Spannungspuls bestimmter Amplitude umgewandelt. Dieser steuert über einen Analog-Digital-Converter (ADC) einen bestimmten Speicherplatz eines Vielkanalanalysators an, in dem das Ereignis als gut registriert wird. Registriert man auf diese Weise viele Ereignisse, so ergibt sich ein Histogramm, dessen Amplitude der Wahrscheinlichkeit proportional ist, zur Zeit *t* nach dem Myoneinfall ein Positron in bestimmter Richtung zu finden. Wegen der Zerfallsasymmetrie gibt diese Aus-

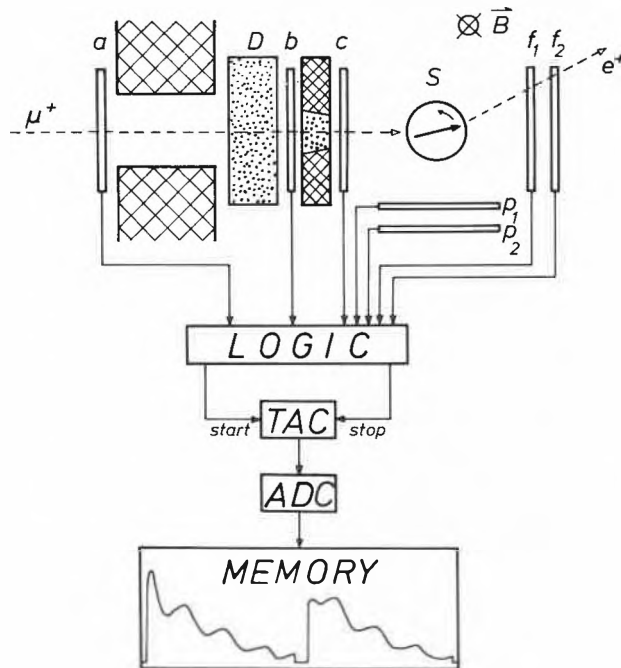


Abb. 1: Schematische Darstellung der μ SR-Apparatur.
S: Probe, *a, b, c, f_{1, f₂}, p_{1, p₂}*: Scintillationszähler, *D*: Wasserdegrader zum Abbremsen, *B*: Magnetfeld.

kunft über die zeitliche Änderung der Myonspinrichtung zwischen Myonstop und Myonzerfall. Änderungen der Spinrichtung treten auf, wenn auf das Myon Magnetfelder wirken, die Komponenten transversal zur Einfallrichtung besitzen. Ein statisches äusseres Magnetfeld \vec{B} bewirkt, wie in Abb. 1 skizziert, eine Larmorpräzession des freien Spins in der zu \vec{B} senkrechten Ebene mit der Kreisfrequenz

$$\omega = \gamma \cdot B \quad (8)$$

die sich in charakteristischen Oszillationen im Histogramm äussert. Innere Felder, in chemischen Spezies hervorgerufen durch die magnetische Hyperfeinwechselwirkung des Myons mit ungepaarten Elektronen in Myonium und myoniumsubstituierten Radikalen, bewirken andere Präzessionsfrequenzen. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die Möglichkeit mit der μ SR-Methode innere Felder in Festkörpern, z.B. Ferromagnetika, zu messen, zu breiten Anwendungen der Technik in der Festkörperphysik geführt hat [5, 6].

In einem μ SR-Experiment werden üblicherweise 10^6 bis 10^8 Ereignisse bei einer Rate von 2500 s^{-1} akkumuliert. Die Aufnahmezeit und die ausnutzbare Strahlintensität sind durch die Bedingung der Zuordnung von Myon und Positron beschränkt: Innerhalb einer oder, wählbar, mehrerer Myonlebensdauern darf kein zweites Myon in die Probe eintreten. Die Daten werden in einem On-line-Computer (PDP-11) in der Form zweier Histogramme, für das Vorwärts- und das Senkrechte teleskop, *f* und *p*, gespeichert. Jedes Histogramm besteht aus 4 K Zeitkanälen mit wählbaren Breiten von 0.4–1.7 ns, welche Zeit- und Frequenzauflösung des Experiments bestimmen. Die analytische Form eines Histogramms ist

$$H(t) = N_0 \{B_0 + e^{-t/\tau} [1 + F(t)]\} \quad (9)$$

wobei N_0 ein Normalisierungsfaktor, ist und B_0 von Hintergrundstrahlung herrührt ($B_0 \leq 0.01$). τ ist die Myonlebensdauer, und $F(t)$ repräsentiert die zeitliche Evolution der Myonspinpolarisation infolge der oben erwähnten Präzessionen. Wenn Myonen in verschiedenen magnetischen Umgebungen, d.h. verschiedenen Spezies, vorkommen, ist $F(t)$ eine Summe von Beiträgen der Form

$$F_i(t) = A_i e^{-\lambda_i t} \cos(\omega_i t + \Phi_i) \quad (10)$$

welche Präzessionen der individuellen Frequenzen ω_i mit Amplituden A_i , Dämpfungskonstanten λ_i und Phasen Φ_i beschreiben. Strukturinformation über die Spezies erhält man aus den Frequenzen, während Bildungswahrscheinlichkeiten, Reaktions- und Relaxationsgeschwindigkeiten aus den Amplituden, Phasen und Dämpfungskonstanten entnommen werden. Die einzelnen Parameter folgen aus den Histogrammen durch Off-line-Analyse, welche am Rechenzentrum der ETH-Z (CDC 6400/6500) auf verschiedene Weise erfolgen kann: Einmal durch direkte Multiparameter-Least-Squares-Anpassung an die Funktion (9), oder nach Fouriertransformation durch Anpassung von

Linienformen und Breiten an entsprechende theoretische Funktionen. Beispiele für beide Verfahren geben die folgenden Darstellungen typischer μ SR-Histogramme und μ SR-Fourierspektren für verschiedene Typen myonhaltiger chemischer Spezies:

a) *Myoniumsubstituierte diamagnetische Verbindungen.* Die Spins freier Myonen oder von Myonen in diamagnetischen Verbindungen, z. B. MuOH oder allgemein MuX (1), präzedieren mit der durch das gyromagnetische Verhältnis des Myons gegebenen Larmorfrequenz (8). Sie beträgt 13.55 kHz/Gauss . Chemische Verschiebungen sind zu klein, um mit konventioneller μ SR aufgelöst zu werden. Ein Beispiel für ein typisches Histogramm einer diamagnetischen Verbindung ist im oberen Teil von Abb. 2 angegeben. Nach (9) erhält man das diamagnetische Signal in reiner Form durch Subtraktion von B_0 und Elimination des exponentiellen Myonzerfalls. Es ist im unteren Teil von Abb. 2 dargestellt und ist der Verbindung MuOH zuzuschreiben, d. h. Wassermolekülen, in denen ein Proton durch das Myon ersetzt ist.

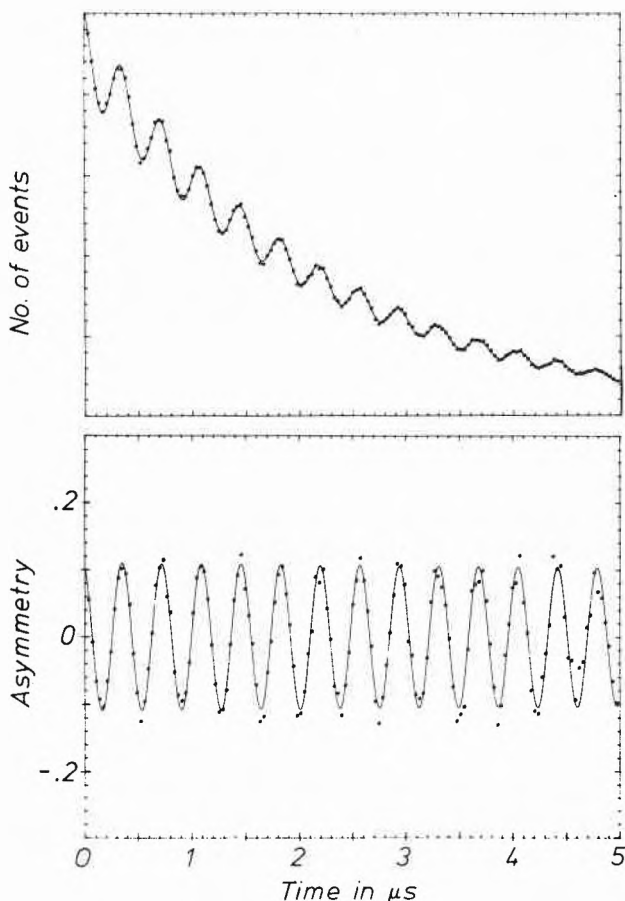


Abb. 2: μ SR-Histogramm (oberes Teilbild) und diamagnetisches Signal (unteres Teilbild) von Wasser in einem Magnetfeld von 200 G.

Alle bisher untersuchten Flüssigkeiten zeigen ein diamagnetisches Signal. Seine Amplitude variiert jedoch von Substanz zu Substanz (*vide infra*).

b) *Myonium.* In Myonium ist der Spin des Myons durch Hyperfeinwechselwirkung mit dem des Elektrons gekoppelt. Dies hat ein komplexeres Präzisionsignal zur Folge: In Abwesenheit eines äusseren Feldes kombinieren die beiden Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen zu einem Triplett-(3 Zustände) und einem Singulettzustand (1 Zustand). Durch ein Magnetfeld wird die Entartung der Triplettzustände aufgehoben, und die Energie der vier Zustände entwickelt sich mit steigender Feldstärke nach dem sogenannten Breit-Rabi-Diagramm der Abb. 3. Für transversale Felder führt die anfängliche Myonpolarisation zu Präzessionen auf vier verschiedenen Frequenzen. Sie sind im linken Teil der Abb. 3 als Übergänge eingezeichnet. Zwei der Übergänge, gestrichelt angegeben, haben für die Zeitauflösung der Apparatur zu hohe Frequenzen ($\approx 4.6 \cdot 10^9 \text{ Hz}$). Die beiden anderen können beobachtet werden. Ihre Überlagerung führt zu Schwebungen im Histogramm. Die Bildung von Myonium in Flüssigkeiten wurde erstmals 1976 für Wasser als Substrat nachgewiesen [7].

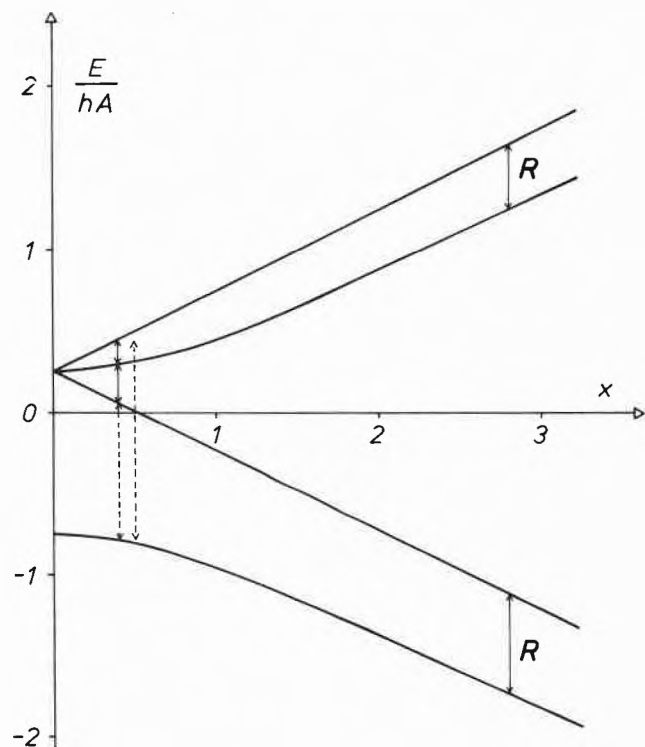


Abb. 3: Breit-Rabi-Diagramm von Myonium. Die Energie der Triplett- und des Singulettzustands ist in Einheiten der Hyperfeinkopplungsenergie angegeben. Der Magnetfeldparameter x stellt ein Verhältnis von Larmorfrequenzen zur Hyperfeinfrequenz ω_0 dar.

Abb. 4 zeigt Fouriertransformationen von Histogrammen. Bei einem Magnetfeld von 10 Gauss fallen die beiden Übergänge bei einer Frequenz von 14.2 MHz praktisch zusammen. Bei 30 Gauss erkennt man die nach Abb. 3 bei höheren Feldern erwartete Aufspaltung der bei 41.7 MHz liegenden Linie. Die Grösse der Aufspaltung beweist, dass das Signal Myonium

zugeordnet werden muss. Das diamagnetische Signal von MuOH liegt bei diesen niedrigen Feldern bei sehr niedrigen Frequenzen und ist am linken Rand von Abb. 4 zu erkennen. Ausser in Wasser ist Myonium in der Zwischenzeit auch in vielen anderen Flüssigkeiten, wie Alkoholen und Alkanen, eindeutig nachgewiesen worden.

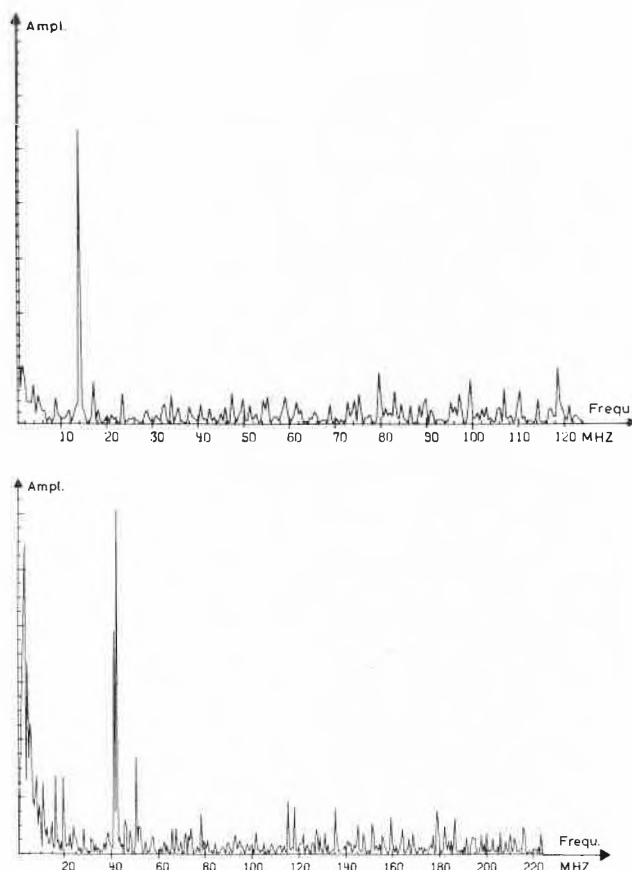


Abb. 4: Fourier-Transformierte von Myonium-Präzessionen in Wasser bei a) 10 Gauss und b) 30 Gauss.

c) *Myoniumsubstituierte freie Radikale*. Diese Spezies bilden sich bei Addition von Myonium an Mehrfachbindungen (2) und enthalten häufig ausser dem Myon weitere magnetische Kerne, welche mit dem ungepaarten Elektron durch Hyperfeinwechselwirkungen koppeln. Dies führt bei niedrigen transversalen Feldern zu Präzessionen mit vielen verschiedenen Frequenzen und damit kleinen Amplituden. In hohen Feldern treten dagegen nur zwei Frequenzen auf, da dann das Myon-Elektron-System praktisch von den übrigen Kernen entkoppelt ist. Diese beiden Übergänge sind in Abb. 3 mit R bezeichnet. Aus ihren Frequenzen bestimmt man die Myon-Elektron-Kopplungskonstante, welche zur Identifizierung des Radikals führt. Bei tieferen Feldern spalten die Linien auf, entsprechend aus der NMR oder ESR bekannten Aufspaltungsmustern. Die Beobachtung solcher Aufspaltungen liefert dann weitere Informationen über die Struktur der Spezies. Wegen der

Komplexität des Präzessionsverhaltens des Myons in myoniumsubstituierten Radikalen sind sie erst vor kurzem erstmals beobachtet worden [8, 9, 10]. Abb. 5 zeigt typische Fourierspektren von Histogrammen, welche an Benzol bei Zimmertemperatur gewonnen wurden. Die beiden bei Feldern von 4 kGauss beobachteten Linien spalten bei 1,5 kGauss in je ein Dublett auf [9]. Aus der Grösse der Hyperfeinwechselwirkung von $A_{\mu} = 515$ MHz schliesst man, dass das Myoniumaddukt $C_6H_6\mu\cdot$ vorliegt. Die Aufspaltung kommt durch das Methylenproton des Radikals zustande.

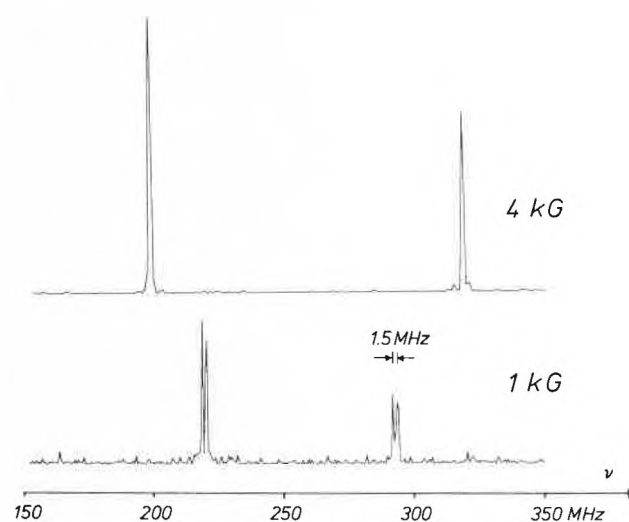


Abb. 5: Fourier-Transformierte (Frequenzspektrum) der Myonpräzession im myoniumsubstituierten Cyclohexadienylradikal bei zwei Feldstärken.

Die hier erläuterte Methode der Myon Spin Rotation ist in vieler Hinsicht Methoden der magnetischen Resonanz äquivalent, wobei die Myonpolarisation des Strahls die Rolle der Hochfrequenzeinstrahlung übernimmt. Im Prinzip beobachtet man den «Free Induction Decay» (FID) eines Kerns, hier des Myons, mit einer anfänglich transversal zum Feld liegenden Spinrichtung. Die Ansprechzeit der Apparatur von einigen Nanosekunden liefert das untere, die Lebensdauer des Myons von 2,2 Mikrosekunden das obere Ende der Zeitskala von Prozessen, welche mit der μ SR erfassbar sind. Prozesse in diesem Zeitbereich können mit üblichen Resonanzmethoden nicht untersucht werden, so dass die μ SR den Zeitbereich wirksam erweitert. Schliesslich kann die Tatsache, dass das Schicksal einzelner Myonen verfolgt wird und zu jedem Zeitpunkt der Messung sich nie mehr als ein Myon in der Probe aufhält, die kinetische Analyse von Prozessen sehr vereinfachen. Einige Beispiele hierzu werden in den folgenden Kapiteln behandelt.

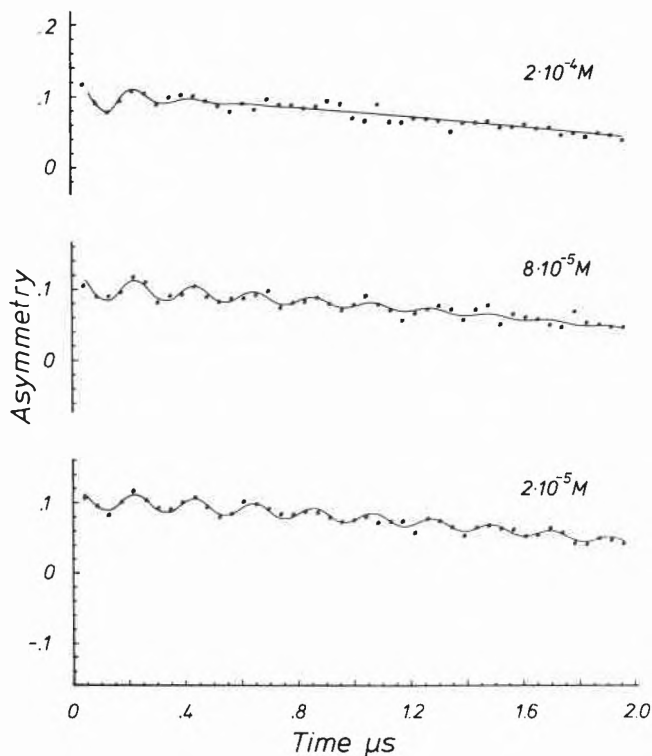
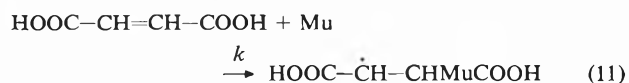


Abb. 6: Dämpfung des Myoniumsignals in Wasser durch chemische Reaktion von Myonium mit Fumarsäure bei verschiedenen Konzentrationen.

3. Reaktionskinetik von Myonium – Isotopieeffekte bei Reaktionen von Wasserstoffatomen

Abb. 6 zeigt das Myonium-Signal in Wasser, aufgenommen bei 20°C und einem Magnetfeld von 4 Gauss für verschiedene Konzentrationen von Fumarsäure, mit der Myonium nach



durch Addition reagiert. Man erkennt, dass das Signal mit steigender Säurekonzentration stärker gedämpft wird. Durch die wenigen Myoniumatome wird die Säure praktisch nicht verbraucht, also befolgt Reaktion (11) ein Zeitgesetz pseudo-erster-Ordnung, und die Dämpfungskonstante des Myoniumsignals ist

$$\lambda_{\text{M}} = \lambda_0 + k [\text{S}] \quad (12)$$

wobei λ_0 die Dämpfungskonstante bei Abwesenheit von Säure, $[\text{S}]$ die Säurekonzentration und k die kinetische Konstante von Reaktion (11) bedeuten. λ_{M} gewinnt man durch Anpassung der Daten an Gleichung (9). Eine Auftragung gegen $[\text{S}]$ sollte nach (12) eine Gerade ergeben, was, wie Abb. 7 demonstriert, auch erfüllt ist. Die Steigung der Geraden liefert dann die Konstante k . Tabelle 2 zeigt eine Reihe so bestimmter kinetischer Konstanten für Reaktionen von Myonium mit verschiedenen Substraten [11, 12, 13] und stellt sie aus der Literatur bekannten Daten für die analoge Reaktion normaler Wasserstoffatome gegenüber. Die

letzte Spalte gibt den kinetischen Isotopieeffekt als Verhältnis der Konstanten von H- und Mu-Atom an.

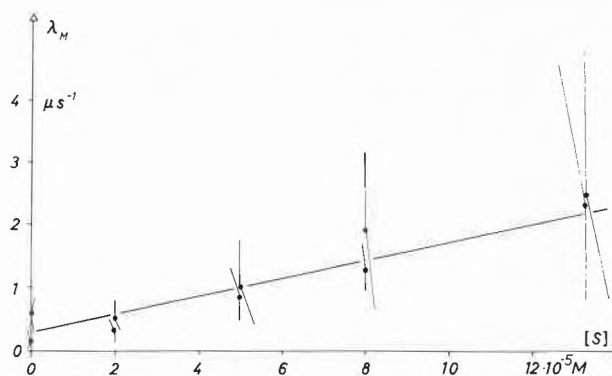


Abb. 7: Bestimmung der Reaktionskonstanten von Myonium mit Fumarsäure in wässrigen Lösungen nach Gleichung (12).

Tabelle 2: Reaktionskonstanten von Mu- und H-Atomen in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur

Substrat	$k_{\text{M}} [\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	$k_{\text{H}} [\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	$k_{\text{H}}/k_{\text{M}}$
<i>diffusionskontrolliert:</i>			
MnO_4^-	$2.5 \cdot 10^{10}$	$2.4 \cdot 10^{10}$	1
Ag^+	$1.6 \cdot 10^{10}$	$1.2 \cdot 10^{10}$	0.7
<i>H-Abstraktion:</i>			
Methanol	$\approx 3 \cdot 10^4$	$2.5 \cdot 10^6$	≈ 83
Äthanol	$\approx 6 \cdot 10^4$	$2.1 \cdot 10^7$	≈ 350
2-Propanol	$8 \cdot 10^5$	$6.8 \cdot 10^7$	85
sec-Butanol	$1.1 \cdot 10^6$	$1.3 \cdot 10^8$	120
<i>Br-Abstraktion</i>			
Bromessigsäure	$1.5 \cdot 10^9$	$2.6 \cdot 10^8$	0.17
2-Brompropionsäure	$4.0 \cdot 10^9$	$9.5 \cdot 10^8$	0.24
3-Brompropionsäure	$2.7 \cdot 10^8$	$1.7 \cdot 10^8$	0.63
<i>Addition</i>			
Maleinsäure	$1.1 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^8$	0.06
Fumarsäure	$1.4 \cdot 10^{10}$	$9 \cdot 10^8$	0.06
Ascorbinsäure	$1.8 \cdot 10^9$	$1.1 \cdot 10^8$	0.06
Dihydroxyfumarsäure	$4.5 \cdot 10^7$	$9 \cdot 10^7$	2
Azeton	$8.7 \cdot 10^7$	$2.8 \cdot 10^6$	0.03

Sie lässt wichtige Trends erkennen: (a) Die nahe an der Grenze der Diffusionskontrolle verlaufenden erstgenannten Reaktionen, welche vermutlich einfache Redoxprozesse vom Typ (4) sind, laufen für H und Mu etwa gleich schnell ab. Dies ist leicht verständlich, da die Geschwindigkeit der Diffusion von Teilchen in Lösung wesentlich durch die Teilchenradien bestimmt wird, welche für H- und Mu-Atome praktisch identisch sind (Tabelle 1), und nur wenig von der Masse abhängt. (b) Aktivierte Reaktionen zeigen zum Teil Isotopieeffekte, welche wesentlich grösser sind als die bei der Substitution von H durch D üblicherweise gefundenen (≈ 10). In vielen Abstraktionen reagiert Mu langsamer als H, während es an Doppelbindungen meist wesentlich schneller addiert. Qualitativ weist eine schnellere Reaktion von Mu auf Tunneleffekte hin: Das leichtere Teilchen hat die grössere Wahrscheinlich-

keit, die Energiebarriere zu durchdringen. Bei breiten Barrieren muss es den energiereichen Übergangszustand durchlaufen. Dieser liegt nun für die Myoniumreaktion höher als für die des H-Atoms, weil die Nullpunktsschwingungen des Myoniumkomplexes wegen der geringen Myoniummasse höhere Energie besitzen als die des analogen H-Komplexes. Die Isotopieeffekte sind zur Überprüfung theoretischer reaktionskinetischer Modelle eingesetzt worden. So haben Connor et al. [14] von der TRIUMF-Gruppe gewonnene Konstanten für die Reaktion von Mu und H mit Halogenmolekülen in der Gasphase zum Test eines von ihnen entwickelten quantenmechanischen Verfahrens benutzt. Wir haben die Temperaturabhängigkeit der Reaktion von Mu und H mit Methanol untersucht [13, 15] und konnten die Isotopieeffekte mit einem qualitativeren Modell deuten. Bei beiden Reaktionen beeinflussen sowohl Tunnel- als auch Vibrations- effekte im Übergangszustand die beobachteten Isotopieeffekte (Abb. 8).

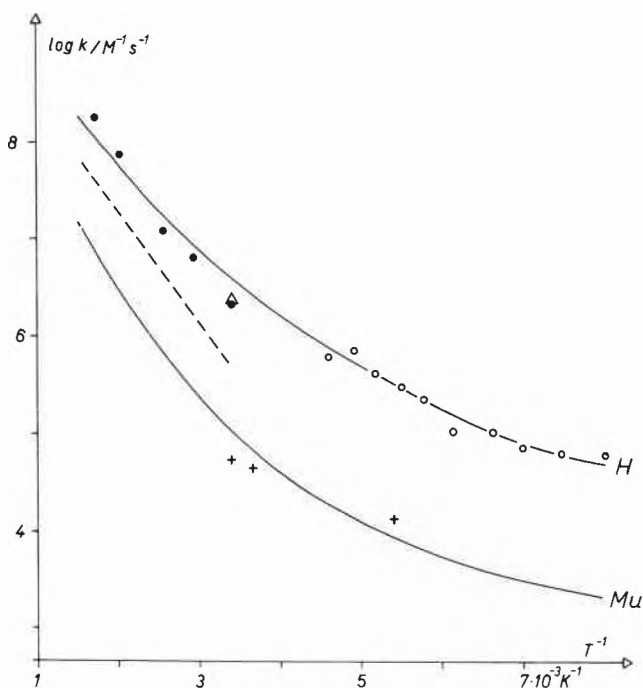


Abb. 8: Experimentelle (Punkte und ---) und berechnete (durchgezogene Kurven) Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Wasserstoffisotopen mit Methanol.

4. Strahlenchemie des Myons

In den μ SR-Histogrammen reiner Flüssigkeiten beobachtet man meist mehrere Frequenzen, wie in den Abb. 2 und 4 für Wasser exemplifiziert. Stets wird das diamagnetische Signal gefunden, daneben tritt in vielen gesättigten Verbindungen Myonium auf, während in ungesättigten ein oder mehrere myoniumsubstituierte Radikale erscheinen. In Abwesenheit reaktiver Substrate oder radikalischer Polymerisation erscheinen

die Signale ungedämpft. Ihre relativen Amplituden A_i bleiben während der Aufnahme der Histogramme konstant. Offenbar wird die Verteilung der Myonpolarisation auf die verschiedenen Spezies durch Prozesse festgelegt, welche in sehr kurzen Zeiten ($\leq 10^{-8}$ s) nach dem Eintreffen des Myons in der Probe ablaufen. Tabelle 3 zeigt diese Verteilung für einige typische Flüssigkeiten relativ zur Amplitude des diamagnetischen Signals von CCl_4 , welche als bisher maximal beobachtete gleich 100% gesetzt ist. Offenbar variiert die Verteilung stark von Flüssigkeit zu Flüssigkeit, und es fällt auf, dass bei vielen Substanzen die Prozentzahlen nicht zu 100 addieren. Bei der Interpretation der Zahlenverhältnisse sind kontroverse Standpunkte eingenommen worden [16–20]. Aufgrund der grossen kinetischen Energie des einfallenden Myons lässt sich vermuten, dass Myonium zunächst als heisses Atom gebildet wird und in epithermischen Reaktionen zu diamagnetischen Verbindungen und Radikalen weiterreagiert, bevor es zum beobachteten thermischen Myonium abrelaxiert. Hierfür sprechen einige Experimente der TRIUMF-Gruppe [2]. Andererseits lässt sich postulieren, dass das Myon in einer Abbremsspur bereits thermische Energie erreicht und erst dann zur Bildung der verschiedenen Produkte führt. In diesem Fall würde die Verteilung durch strahlenchemische Reaktionen am Ende der Abbremsspur dominiert. Für das Beispiel Wasser konnten wir zeigen [19, 20], dass Zusätze, welche andere primäre strahlenchemische Spezies, wie OH-Radikale und Sekundärelektronen abfangen, die Verteilung der Polarisation auf h_D und h_M beeinflussen, und den fehlenden Anteil auf Spinaustauschprozesse zurückführen. Weiter fanden wir an Tetramethyläthylen eindeutige Hinweise für Radikalbildung durch thermische Addition des Myoniums [9]. Diese Experimente weisen stark auf thermische strahlenchemische Prozesse hin, doch bleiben epithermische Reaktionen insbesondere bei der Bildung der diamagnetischen Verbindungen nicht ausgeschlossen.

Tabelle 3: Verteilung der Myonpolarisation auf verschiedene chemische Spezies in Prozent*.

Substanz	h_D	k_M	h_R	Ref.
CCl_4	100	–	–	[16]
Aluminium	99	–	–	[16]
Wasser	62	20	–	[16]
Eis ($T > 160$ K)	48	52	–	[16]
Methanol	61	19	–	[16]
n-Hexan	65	13	–	[17]
1-Penten	48	–	17	[18]
Butadien	23	–	31	[18]
Benzol	21	–	29	[10]

* h_D : Diamagnetisches Signal, h_M : Myonium, h_R : Myoniumsubstituierte freie Radikale

5. Bildung und Struktur myoniumsubstituierter Radikale

Wie bereits erwähnt, beobachtet man beim Abbremsen positiver Myonen in ungesättigten organischen Flüssigkeiten

sigkeiten, wie Olefinen, Dienen, Aromaten und Ketonen die Bildung myoniumsubstituierter Radikale, die durch Addition von Myonium entstehen. Sie zeigen jeweils zwei charakteristische Uebergangsfrequenzen in hohen transversalen Feldern (Abb. 5), aus denen die Myon-Elektron-Hyperfeinkopplungskonstante A_μ entnommen werden kann. Setzt man Substanzen ein, die mehrere inäquivalente Additionspositionen aufweisen, so findet man meist zwei oder mehrere Radikale mit

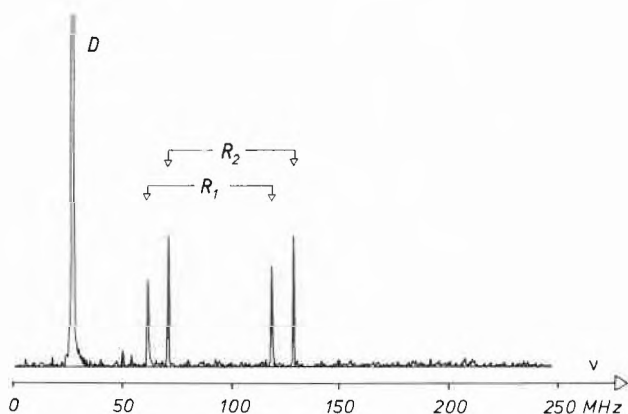
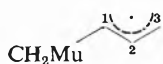


Abb. 9: Myon-Präzessionsfrequenzen in Isopren bei 2 kGauss. D: Myoniumsubstituierte diamagnetische Verbindung, R_1 , R_2 : Zwei myoniumsubstituierte organische Radikale.

verschiedenen μ SR-Spektren, wie in Abb. 9 für das Beispiel Isopren gezeigt. In diesen Fällen ist nun die Zuordnung der verschiedenen Spektren zu bestimmten Strukturen der Radikale häufig nicht unmittelbar möglich. Für Radikale mit stark verschiedenen koppelnden weiteren Kernen oder äquivalenten Kernen kann sie durch Experimente bei tieferen Feldern festgelegt werden [9] (Abb. 5). Meist muss man die Zuordnung jedoch durch die Untersuchung von Substituenteneffekten auf die Kopplungskonstanten unter Zuhilfenahme von Daten der analogen H-substituierten Radikale gewinnen, sowie durch Korrelation der Kopplungskonstanten, welche an einer Reihe chemisch ähnlicher Substanzen gefunden werden. Dieses Verfahren sei an einer Auswahl substituierter Diene skizziert. Tabelle 4 gibt in Spalte 1 das untersuchte Dien, in Spalte 2 die beobachteten Kopplungskonstanten an. Bei 1,3-Butadien und 4-Methyl-1,3-butadien werden je eines, bei den beiden anderen Dienen je zwei Radikale beobachtet. In Analogie zur bekannten Chemie des H-Atoms wird nun vermutet, das Myonium nur an den Enden des Diensystems addiert, so dass jeweils myoniumsubstituierte Allylradikale entstehen. Hiermit sind die Grösse der beobachteten Konstanten A_μ und ihre nur geringe Variation mit der Diensubstitution gut verträglich, so dass das für Butadien gefundene Radikal wahrscheinlich die Struktur



hat. Aus den bekannten ESR-Daten des H-analogen Radikals wird geschlossen, dass eine einfache Methylsubstitution in den Positionen 1 und 3 des Allylgerüsts infolge hyperkonjugativer Effekte auf die Spinpopulationsverteilung die Konstante A_μ um 9,6 bzw. 5,8 MHz verringern sollte, während zweifache Methylsubstitution eine Abnahme um 15,4 MHz bewirkt. Damit werden für 1,3-Pentadien, Isopren und 4-Methylpentadien bei Myoniumaddition je ein Radikal mit Aufspaltungen von 182,5, 178,7 und 172,9 MHz erwartet, welche offenbar auch auftreten und die in Tabelle 4 angegebene Zuordnung sehr wahrscheinlich machen. Durch weitere Vertreter der Reihe wurde sie bis zur Sicher-

Tabelle 4: Myoniumsubstituierte Allylradikale

Dien	A_μ (MHz)	Additionsposition	Häufigkeit
	188.3		100 %
	182.7		64 %
	169.0		36 %
	180.7		54 %
	199.5		46 %
	174.1		100 %

heit erhärtet [21]. In Systemen, welche zur Bildung mehrerer Radikale führen, geben die relativen Amplituden der Radikalsignale direkt die relativen Radikalbildungshäufigkeiten und damit die relativen Additionskonstanten von Myonium an. Ein Vergleich der Selektivität von Myonium mit der anderer Wasserstoffisotope wurde bisher für Diene (Tabelle 4), methyl- und fluorsubstituierte Aromaten durchgeführt und deutet auf grosse Ähnlichkeit des Additionsverhaltens hin. Genauere Untersuchungen sind jedoch noch im Gange. Nach der Identifizierung der myoniumsubstituierten Radikale ist ein detaillierter Vergleich ihrer Kopplungskonstanten A_μ mit den entsprechenden Parametern A_H der H-analogen Spezies möglich. Hätten die Radikale absolut identische, starre Strukturen, so sollte das Verhältnis A_μ/A_H durch das Verhältnis der magnetischen Momente von Myon und Proton gegeben sein, welches 3,18 beträgt. (Tabelle 1). Experimentell gefundene Werte weichen von diesem Verhältnis zum Teil beträchtlich ab [8–10], was durch dynamische Isotopieeffekte zu erklären ist: Mittels ESR oder μ SR gemessene Hyperfeinkopplungskonstanten sind stets statistische Mittelwerte von Ensembles von Radikalen in verschiedenen Schwingungs-, Rotations- oder Konformationszuständen. Die Energie der Kernbewegungen eines Moleküls hängt nun von den Massen der Kerne

ab, ist also für myonium- und H-substituierte Radikale verschieden.

Eine quantitative Behandlung des hieraus folgenden Effekts bedingt vollständige Normalschwingungsanalysen und entsprechende Mitteilungen für jeden betrachteten Einzelfall. Sie sind bisher nur auf das Cyclohexadienylradikal ($C_6H_6Mu\cdot$ und $C_6H_7\cdot$) durchgeführt worden [22]. Für viele Radikale kann der Isotopieeffekt aber auch qualitativ leicht gedeutet werden: Aufgrund der kleineren Masse des Myoniums haben die Schwingungen einer Mu-R-Gruppe in einem Radikal höhere Energien und Amplituden als die einer entsprechenden H-R-Gruppe. Dies bewirkt, dass im Schwingungsmittel Myonium ein im Vergleich zum H-Atom anspruchsvollerer Substituent ist. Dies führt zur Verschiebung von Konformerengleichgewichten. Im planaren tert.-Butylradikal $XCH_2\dot{C}(CH_3)_2$ ist für $X = H$ die innere Rotation um die $CH_3-\dot{C}$ -Bindung praktisch ungehindert. Dagegen tritt für $X = Mu$, ähnlich wie bei Einführung einer CH_3 -Gruppe, eine starke Hinderung auf, wobei Konformere bevorzugt werden, in denen Myonium möglichst weit ausserhalb der Ebene des trigonalen Radikalkohlenstoffs liegt [5].

6. Myonen als Sonden in der Radikalreaktionskinetik

In den letzten Jahren hat die Ermittlung absoluter kinetischer Konstanten von radikalischen Reaktionen grosses Interesse gefunden, weil die theoretische Beherrschung vieler technisch wichtiger Prozesse, die über Radikale als Zwischenstufen ablaufen, die Kenntnis dieser Konstanten voraussetzt. So bestimmen zum Beispiel Additionskonstanten von Radikalen an ungesättigte Olefine die Effizienz von Initiations- und Propagationsschritten der radikalischen Polymerisation, während Abstraktions- und Umlagerungsreaktionskonstanten Reaktionsausbeuten dominieren können [23]. Zur direkten Messung der Reaktionsraten werden meist die zeitauflösende Elektronenspinresonanz und die optische Spektroskopie eingesetzt. Diese Methoden eignen sich gut [23] zur Ermittlung der kinetischen Konstanten bimolekularer Radikal-Radikal-Reaktionen vom Typ



oder



Dagegen stellt ihre Anwendung auf Radikal-Molekül-Reaktionen, wie Abstraktionen oder Additionen, sowie auf Umlagerungsprozesse häufig Probleme, weil die Methoden relativ hohe Radikalkonzentrationen erfordern, bei denen die Terminierungen (13) oder (14) stets parallel zu den zu untersuchenden Reaktionen ablaufen. Hierdurch ergeben sich komplexe kinetische Zeitgesetze, aus deren Analyse die gewünschten kinetischen Konstanten nicht immer eindeutig ermittelt werden können.

In den vorhergehenden Kapiteln ist nun gezeigt wor-

den, dass sich in Olefinen, Dienen, Aromaten und anderen ungesättigten Verbindungen nach dem Einfall des Myons sehr rasch myoniumsubstituierte Radikale bilden. Ihre chemische Konstitution ist mit der vieler in der Radikalchemie interessierender kurzlebiger Kohlenwasserstoffradikale identisch. Setzt man nun den Proben Substrate zu, mit denen die Radikale reagieren, oder lagern sie im Zeitbereich des μ SR-Experimentes um, so erhält man, wie oben für Myonium beschrieben, eine Dämpfung des Radikalsignals, aus der sich die Reaktionsrate bestimmen lässt. Terminationsprozesse vom Typ (13) und (14) stören nicht, da sich zu jedem Zeitpunkt der Messung nur ein Radikal in der Probe befindet. Die μ SR bietet somit die Möglichkeit, Prozesse erster oder pseudo-erster Ordnung ohne aufwendige Analysen komplexer Zeitgesetze direkt zu verfolgen. Die Substitution eines H-Atoms im Radikal durch Myonium sollte sich dabei kaum auf die Reaktionskinetik auswirken, wenn, wie bei vielen Prozessen der Fall, das Wasserstoffatom an der Reaktion selbst nicht beteiligt ist.

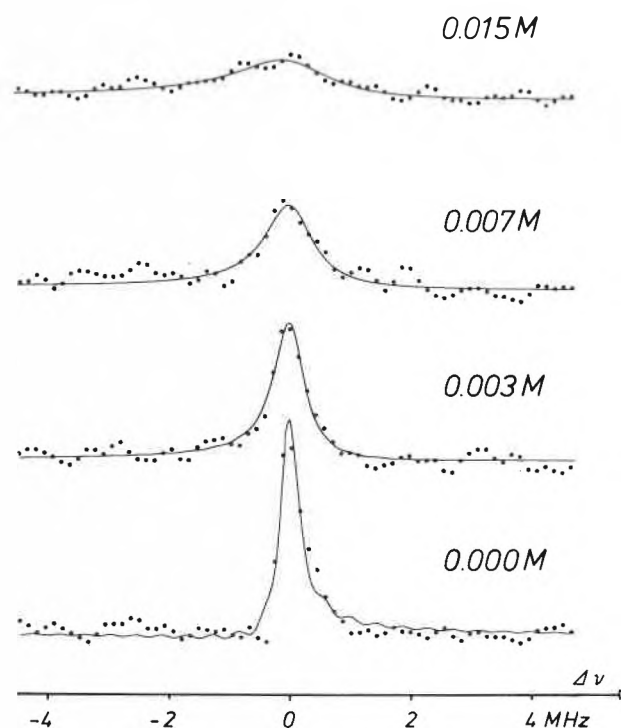


Abb. 10: Eine Linie des Frequenzspektrums von $C_6H_6Mu\cdot$ bei verschiedenen Benzochinonkonzentrationen ($B = 3$ kGauss). Durchgezogen: Beste Anpassung an theoretisch erwartete Linienformfunktionen.

Dieses Konzept, Myonium als Sonde zur Bestimmung kinetischer Konstanten von Radikalreaktionen einzusetzen, wird von uns zur Zeit intensiv verfolgt. Als erstes Beispiel wählen wir die relativ rasch ablaufende Oxidation des myoniumsubstituierten Cyclohexadienylradikals in Benzol durch Elektronentransfer auf p-Benzochinon bei Zimmertemperatur. Abb. 10 zeigt

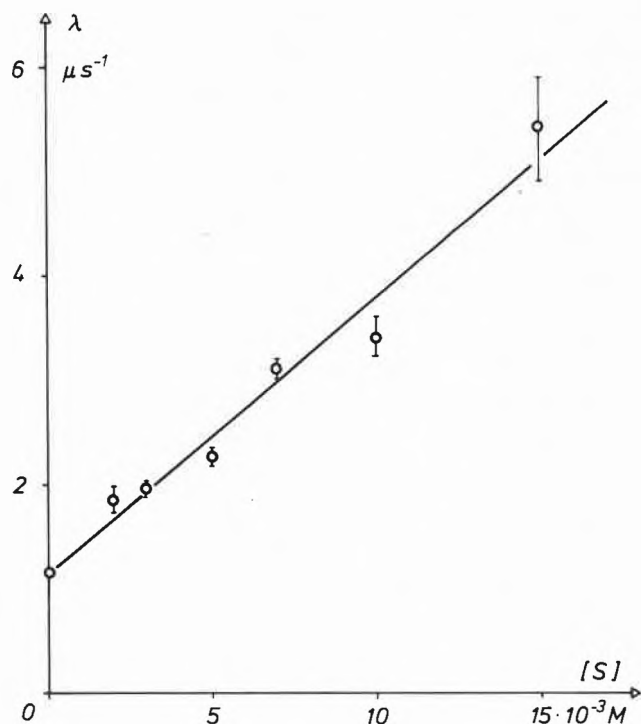


Abb. 11: Bestimmung der Reaktionskonstanten von $C_6H_6\mu$ mit Benzochinon [S] nach Gleichung (12).

eine Linie des Radikalsignals von Abb. 5 bei verschiedenen Benzochinonkonzentrationen. Offenbar steigt die Linienbreite mit zunehmender Konzentration stark an, was zunehmender Dämpfung infolge zunehmender Reaktionsrate entspricht. Trägt man die durch Anpassung an die experimentellen Punkte im Frequenzraum gewonnene Dämpfungskonstante über der Substratkonzentration auf, so erhält man die in Abb. 10 dargestellte Gerade. Analyse nach Gleichung (12) ergibt die Geschwindigkeitskonstante zu $(2,6 \pm 0,4) \cdot 10^8 M^{-1} \cdot s^{-1}$. Sie stimmt mit bekannten Konstanten sehr ähnlicher Reaktionen, welche auf konventionellerem Wege gewonnen wurden [24], ausgezeichnet überein. Weitere Ergebnisse liegen zu radikalischen Umlagerungsprozessen und zu Primärschritten bei der radikalischen Polymerisation vor. Über sie wird zu gegebener Zeit zu berichten sein.

Die hier vorgestellten Arbeiten wurden vom Schweizerischen Nationalfonds finanziell unterstützt. Technische Hilfestellung

verdanken wir dem Schweizerischen Institut für Nuklearforschung, Villigen, dem Rechenzentrum der ETH-Z sowie Arbeitsgruppen des Physik-Instituts der Universität Zürich (Prof. W. Kündig), der ETH-Z (PD Dr. A. Schenck) und der Universität Konstanz (Prof. W. Recknagel), mit denen die μ SR-Apparatur gemeinsam betrieben wird. Besonderen Dank schuldet der Verfasser dieses Berichts den ehemaligen und gegenwärtigen Mitarbeitern seiner Arbeitsgruppe, Dr. P. W. Percival, Dr. E. Roduner, Dr. J. Hochmann, P. Burkhard, W. Strub und K. Mürger für viele bahnbrechende Ideen und alle experimentellen Resultate.

Referenzen

- 1 K. Crowe, J. Duclos, G. Fiorentini und G. Torelli, Ed.: Exotic Atoms 79, Plenum Press, New York (1980).
- 2 H. J. Ache, Ed.: Positronium and Muonium Chemistry, Adv. Chem. Ser. Vol. 175, American Chem. Soc., Washington (1979).
- 3 J. I. Friedman and V. L. Telegdi, Phys. Rev. 105 (1957) 1681.
- 4 SIN-Projekt R. A. 74-04: Reaction Mechanisms and Reaction Kinetics of Muonium and Muonic Radicals in Solution, durchgeführt von Mitarbeitern des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Zürich in Zusammenarbeit mit Physik-Institut, Universität Zürich, Laboratorium für Hochenergiephysik, ETH-Z, University of Glasgow und IKO, Amsterdam.
- 5 F. N. Gygax, W. Kündig und P. F. Meier, Ed.: Muon Spin Rotation, North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1979).
- 6 H. Fischer: Proc. 7th Intern. Conf. on High Energy Physics, Birkhäuser Verlag Basel, 1978, p. 395 ff.
- 7 P. W. Percival, H. Fischer, M. Camani, F. N. Gygax, W. Rüegg, A. Schenck und H. Graf: Chem. Phys. Letters 39 (1976) 333.
- 8 E. Roduner, P. W. Percival, D. G. Fleming, J. Hochmann und H. Fischer: Chem. Phys. Letters 57 (1978) 37.
- 9 E. Roduner und H. Fischer: Chem. Phys., 54 (1981) 261.
- 10 E. Roduner, G. A. Brinkman, P. Burkhard, P. W. F. Louwrier und H. Fischer: Radiochimica Acta, im Druck.
- 11 P. W. Percival, E. Roduner und H. Fischer: Chem. Phys. Letters 47 (1977) 11.
- 12 E. Roduner, P. W. Percival, H. Fischer, M. Camani, F. N. Gygax and A. Schenck: Proc. Internl. Conf. on Mesic Molecules, Dubna, UdSSR, 1977, p. 326 ff.
- 13 E. Roduner: Dissertation, Universität Zürich 1979.
- 14 J. N. Connor, W. Jakubetz und J. Manz: Chem. Phys. 28 (1978) 219.
- 15 E. Roduner: Hyperfine Interactions 6 (1979) 413.
- 16 P. W. Percival, E. Roduner und H. Fischer: in [2], p. 335 ff.
- 17 Y. Ito, B. W. Ng, Y. C. Jean und D. C. Walker: 2nd Intern. Conf. on Muon Spin Rotation, Vancouver, Canada, August 1980.
- 18 E. Roduner: priv. Mitteilung.
- 19 P. W. Percival, E. Roduner und H. Fischer: Chem. Phys. 32 (1978) 353.
- 20 P. W. Percival: Hyperfine Interactions 6 (1979) 373.
- 21 W. Strub: Diplomarbeit, Universität Zürich (1980).
- 22 K. Mürger: Diplomarbeit, Universität Zürich (1980).
- 23 J. K. Kochi, Ed.: «Free Radicals», Wiley, New York (1973).
- 24 S. Steenken und N. Y. Raghavan: J. Phys. Chem. 83 (1979) 3101.

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.

Umsetzungen von Cyclopropyl-Li-carbenoiden mit Cyclopentenon*

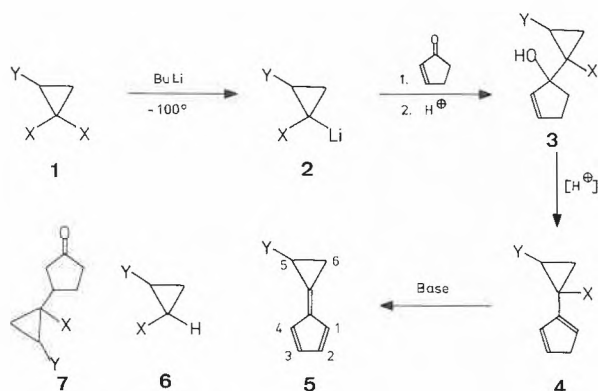
Gabriele Sabbioni, Andreas Weber, Roberto Galli und Markus Neuenschwander**

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, CH-3012 Bern

Abstract

The versatility of the addition of Lithium-cyclopropyl-carbenoids to cyclopentenone has been tested with respect to the attempted synthesis of 5,6-dihydro-calicenes (= 1-cyclopropylidene-cyclopentadienes). The Li-carbenoids prepared by reaction of butyllithium with some 2-mono- or 2,3-disubstituted 1,1-dihalo-cyclopropanes **1** attack the carbonyl-C-atom of cyclopentenone as long as the substituents are small. Otherwise the main reaction consists in a deprotonation of cyclopentenone. By this reaction sequence (schemes 1 and 3) two unknown 5,6-dihydrocalicenes **5f** and **5h** have been prepared.

Seit rund 10 Jahren weiss man, dass die aus gemischten Dihalogenocyclopropanen und Alkylolithium gebildeten Carbenoide **2** bei Temperaturen unterhalb -90° stabil sind und als Nucleophile eingesetzt werden können. Unter Erhaltung des Cyclopropanrings lassen sie sich beispielsweise protonieren [2], alkylieren [3], carbonylieren [4], carboxylieren [5], silylieren [6] und thiomethylieren. Dagegen tritt bei höheren Temperaturen α -Elimination von LiX ein, wobei sich einfache Cyclopropyl-carbene zu Allenen umlagern [7], während Vinyl-cyclopropyl-carbene eine interessante Ring-erweiterung zu Cyclopentadienen eingehen [8].



Schema 1: Synthese von 5,6-Dihydrocalicenen aus Li-cyclopropylcarbenoiden und Cyclopentenon

* Eingegangen am 17. Dezember 1980.

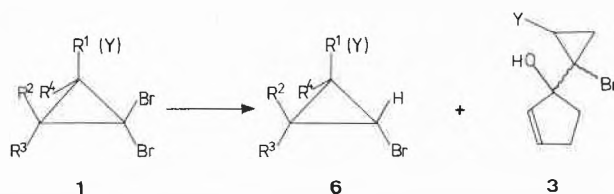
31. Mitt. über Fulvene und Fulvalene. 30. Mitt. [1].

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

Trifunktionelle Cyclopropane **1** sind als Edukte zur Synthese von Calicen von Interesse [1], falls es gelingt, die daraus bei tiefer Temperatur gebildeten Carbenoide **2** mit einem geeigneten «elektrophilen Cyclopentadien» umzusetzen. Als umgepoltes Cyclopentadien bietet sich vor allem Cyclopentenon an, welches mit einfachen Li-dihalogen- und Li-trihalogen-carbenoiden in vielen Fällen zu rund 30% am Carbonyl-C-Atom reagiert [9]. Allerdings kann die Michael-Addition nicht völlig zurückgedrängt werden. Ferner ist zu beachten, dass Carbenoide des Typs **2** auch basische Eigenschaften aufweisen. Es ist zu erwarten, dass Cyclopentenon beim Umsatz mit hochsubstituierten Carbenoiden zunehmend deprotoniert wird.

Unsere Untersuchungen zeigen, dass sich der in Schema 1 wiedergegebene Synthesepfad in einigen Fällen realisieren lässt. Für den ersten Reaktionsschritt ist wesentlich, dass Y keine gute Abgangsgruppe und keine Acyloxygruppe ist. Im Falle von Y = Halogen besteht die Möglichkeit einer nachfolgenden Elimination des Substituenten Y, während Acyloxygruppen in Gegenwart von Butyllithium zu Umacylierungen Anlass geben können. Die nachfolgende Umsetzung von **2** mit Cyclopentenon wird primär von der Raumbeanspruchung der Substituenten am Carbenoid **2** beeinflusst (Tabelle 1): Bereits zwei *cis*-ständige Alkyl- bzw. geminale Arylgruppen verhindern den Angriff des Carbenoids am Carbonyl-C-Atom und führen zu einer bevorzugten Deprotonierung von Cyclopentenon. Dagegen erlauben zwei kleine *trans*-ständige Alkylgruppen oder eine kleine funktionelle Gruppe Y (OC_2H_5 , SCH_3) die gewünschte Reaktionsfolge $2 \rightarrow 3$.

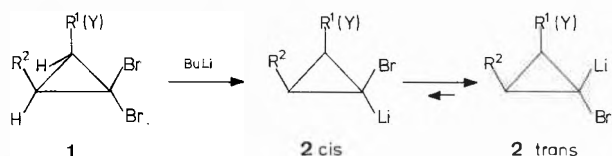
Wie das Beispiel von 1,1-Dibrom-2-trimethylsilylcyclopropan **1h** zeigt, kann die Produktverteilung durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen beeinflusst werden: Lässt man das Li-carbenoid **2h** während einer Stunde bei -100° äquilibrieren, so kann kein Additionsprodukt **3h** isoliert werden. Gibt man jedoch Butyllithium bei -100° zu einem 1:1-Gemisch des Cyclopropans **1h** mit Cyclopentenon, so addiert sich das Carbenoid **2h** bevorzugt an Cyclopentenon. – Dagegen verhindert die sterisch recht anspruchsvolle Phenylthiogruppe in **2i** eine Addition des Carbenoids an Cyclopentenon selbst bei direkter Zugabe von

Tabelle 1: Isolierte Reaktionsprodukte bei der Umsetzung des aus **1** gewonnenen Li-carbenoids **2** mit Cyclopentenon

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	Bedingungen	Hauptprodukt (Ausbeute) 6	3
1a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	—	a)	6a (56%)	
1b	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	—	a)	6b (36%)	
1c	(CH ₂) ₄	H	H	H	—	a)	6c (37%)	
1d	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	—	a)	6d (35%)	
1e	CH ₂ —O—CH ₂	H	H	H	—	a)	6e (29%)	
1f	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	—	a)		3f (36%)
1g	—	H	H	H	OC ₂ H ₅	a)		3g (56%)
1h	—	H	H	H	Si(CH ₃) ₃	b)		3h ^{c)}
1i	—	H	H	H	S(C ₆ H ₅)	a); b)	6i (60–70%)	
1k ^{d)}	—	H	H	H	SCH ₃			3k ^{d)} (33%)

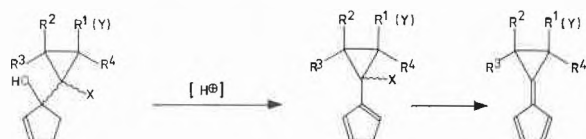
- a) **1** in THF bei -100° mit 1 Moläq. BuLi versetzt, nach 1 Std. bei -100° Cyclopentenon zugegeben.
 b) **1** und Cyclopentenon in THF gelöst und bei -100° mit 1 Moläq. BuLi versetzt.
 c) **3h** wurde nicht isoliert, sondern sogleich zum Fulven **5h** umgesetzt.
 d) Cl statt Br in **1**.

Butyllithium zu einem Gemisch des Cyclopropans **1i** mit Cyclopentenon bei -100° . Das durch Protonierung gebildete trans-1-Brom-2-phenylthio-cyclopropan **6i** fällt sterisch rein an.



Schema 2

Diese Befunde lassen sich am besten mit Schema 2 erklären, für das bereits Kitatani erste Hinweise erbracht hat [3]: Normalerweise greift Lithiumalkyl das Cyclo-



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y		
3f	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	—	4f : 10%	5f : 22%
3g [*]	—	H	H	H	OEt		
3h	—	H	H	H	SiMe ₃	4h :**	5h : 19%
3k	—	H	H	H	SCH ₃	4k :***	

Schema 3: (Ausbeuten bezogen auf eingesetztes Cyclopropan **1**)

* **3g** lagert sich sehr leicht um, wobei der Dreiring geöffnet wird.

** **4h** wurde ohne Isolierung zu **5h** umgesetzt.

*** Die säurekatalytische Wassereliminierung **3k** → **4k** bereitete bisher Schwierigkeiten.

propan **1** von der sterisch günstigeren Seite an und erzeugt kinetisch kontrolliert 2-cis, welches gute Voraussetzungen für die Carbonyladdition mitbringt. Dagegen ist die nucleophile C-Li-Bindung in 2-trans stark abgeschirmt, so dass die Chance für eine Carbonyl-Addition nach der Äquilibrierung reduziert wird. Besitzt der Substituent Y dagegen geeignete n-Orbitale, so könnte über die Fixierung von Li am Heteroatom ein Halogenaustausch von der sterisch ungünstigen Seite induziert werden, so dass selbst unter kinetisch kontrollierten Bedingungen direkt 2-trans gebildet wird. Schwierigster Schritt der nachfolgenden Umsetzungen **3** → **4** → **5** ist die Dehydratisierung der (1-Halogencyclopropyl)cyclopentenole **3**, die bisher am besten mittels katalytischer Mengen von p-Toluolsulfonsäure in Benzol gelang. Da die anfallenden (1-Halogencyclopropyl)cyclopentadiene **4** sehr reaktiv sind, werden sie am besten ohne Reinigung in die Fulvene **5** umgesetzt. Dieser Schritt **4** → **5** lässt sich bequem mittels Chromatographie am basischen Al₂O₃ der Aktivitätsstufe I durchführen.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass Li-cyclopropylcarbenoide des Typs **2** an C(1) von Cyclopentenon addiert werden können, falls bestimmte sterische Voraussetzungen erfüllt sind. Bei zu grosser Raumbeanspruchung der Dreiring-Substituenten überwiegt dagegen die Deprotonierung des Cyclopentenons. Die gewonnenen (1-Halogencyclopropyl)cyclopentenole **3** lassen sich in einigen Fällen mit akzeptablen Ausbeuten in Dihydro-calicene **5** überführen, doch gilt es, den durch die Umpolung in Kauf genommenen Reaktionsschritt **3** → **4** präparativ noch zu verbessern.

Typische Arbeitsvorschrift:

trans-5-Äthyl-6-methyl-5,6-dihydrocalicen **5f**: In einem 50 ml Dreihalskolben mit Stickstoffüberleitung, Tieftemperaturthermometer, Sovireldurchführung mit Septum zum Durchstechen und Magnetrührfisch werden zu einer Lösung von 1 g (4,13 mMol) *trans*-1,1-Dibrom-2-äthyl-3-methyl-cyclopropan **1f** in 20 ml abs. Tetrahydrofuran unter Stickstoff 2,92 ml einer 1,415 M n-Butyllithiumlösung in Hexan bei -95° innert 10 Min. zugespritzt. Man lässt 1 Std. bei -95° ausreagieren. Danach werden 340 mg (4,13 mMol) Cyclopent-2-en-1-on, gelöst in 0,5 ml abs. Tetrahydrofuran, innert 5 Min. zur Reaktionslösung zugespritzt. Nach 3stündigem Rühren bei -95° wird die kalte Reaktionslösung in einen Scheidetrichter zu 50 ml Wasser gegossen und mit 25 ml Äther verdünnt. Die beiden Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird 2mal mit 30 ml Äther extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer bei 25° und 60 Torr eingeeengt: 1 g gelbes öliges Rohprodukt **3f**.

1 g des Rohproduktes **3f** und 20 mg (0,1 mMol) p-Toluolsulfonsäuremonohydrat werden in 5 ml Benzol gelöst. Die Lösung wird unter Stickstoff bei RT. während 9 Std. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 20 ml Äther verdünnt und 2mal mit 0,1 M Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Man extrahiert die Wasserphase 2mal mit 20 ml Äther, wäscht die vereinigten org. Phasen 2mal mit 30 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert und engt am Rotationsverdampfer bei 20° und 60 Torr ein. Es bleiben 600 mg eines öligen, dunkelgelben Rohproduktes **4f**, welches zur Reinigung mit Petroläther an Kieselgel chromatographiert werden kann. Dabei treten jedoch Ausbeuteverluste ein.

600 mg des Rohproduktes **4f** werden an 30 g basischem Aluminiumoxid (Aktivität I) mit Petroläther bei 20° chromatographiert. Dabei wird aus **4f** HBr eliminiert, wobei das Fulven **5f** entsteht. Die gelbe Zone wird gesammelt und bei -30° und 0,4 Torr eingeeengt. Zur Reinigung wird das gelbe, nach Fulven riechende Rohprodukt an 15 g Kieselgel bei -25° mit Petrol-

äther chromatographiert. Die ersten 120 ml der gelben Fraktion werden aufgefangen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 130 mg (22% bez. **1f**) gelbes bei -30° kristallines Fulven.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 2.009-0.78 und 2.621-0.80) für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 A. Weber, G. Sabbioni, R. Galli und M. Neuenschwander: *Chimia* 35 (1981) 57.
- 2 K. G. Taylor und J. Chaney: *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 8924; C. A. Stein und T. H. Morton: *Tetrahedron Letters* 1973, 4939.
- 3 K. Kitatani, T. Hiyama und H. Nozaki: *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 949; K. Kitatani, T. Hiyama und H. Nozaki: *Bull. Chem. Soc. Japan* 50 (1977) 3288.
- 4 A. Schmidt und G. Köbrich: *Tetrahedron Letters* 1974, 2561; M. Braun, R. Dammann und D. Seebach: *Chem. Ber.* 108 (1975) 2368.
- 5 D. Seyferth und R. L. Lambert: *J. Organomet. Chem.* 55 (1973) 53.
- 6 R. L. Lambert und D. Seyferth: *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 9246; M. Braun und D. Seebach: *Chem. Ber.* 109 (1976) 669.
- 7 W. R. Moore und H. R. Ward: *J. Org. Chem.* 27 (1962) 4179; L. Skattebøl: *Chem. and Ind.* 1962, 2146.
- 8 L. Skattebøl: *Chem. and Ind.* 1962, 2146; *Tetrahedron* 23 (1967) 1107; K. H. Holm und L. Skattebøl: *Tetrahedron Letters* 1977, 2347.
- 9 J. Krebs, A. Weber und M. Neuenschwander: *Chimia* 35 (1981) 55.

Kinetic Resolution with a Polymer-Supported Resolving Agent*

J.-M. Coisne and J. Pecher**

Service de Chimie Organique, Université Libre de Bruxelles, 50, Av. F.D. Roosevelt, B-1050 Bruxelles, Belgium

Abstract

When contacting an insoluble copolymer functionalized by (+)- α -methylbenzylamine with a resin-swelling solvent containing racemic mandelic acid, the fixation of acid in the solid phase is observed to be partial and stereoselective. Comparison of obtained experimental results with those evolved from a simple mathematical model shows that the considered process is largely under kinetic control. Furthermore, the described process provides an indirect way to obtain optically pure mandelic acid.

Introduction

Although considerable success has been achieved in the partial and even total resolution of racemates using in-

soluble chiral polymers in exchange or displacement chromatography [1, 2], the process has not yet been generally accepted as a preparative method.

We now wish to report a new non-chromatographic method of partial optical resolution which, as such, allows large scale extrapolation. It is based on kinetic resolution using an insoluble polymer-supported resolving agent. When contacting an insoluble resin containing chiral (R) basic sites and a dispersing phase formed by a resin-swelling solvent containing racemic acid (R' and S'), diastereoisomeric (RR' and RS') saline sites formation occurs. It was assumed that the rate of formation of these sites (or their stability) might be different. In other words, one expected to observe a desymmetrization of the concentrations of (R')- and (S')-acid both in the solid and in the dispersing phase.

* Received January 16, 1981

** Inquiries are to be addressed to Prof. J. Pecher, Université Libre de Bruxelles, Service de Chimie Organique, Faculté des Sciences, 50, Av. F.D. Roosevelt, B-1050 Bruxelles, Belgique.

Table 1:

Exp	Molar ratio (a)	Contacting time, h 20°C	Solvent (d)	Mandelic acid in Dispersing phase		Solid phase		% of reacted polymeric sites (c) (maximum)
				Molar fraction (b)	Optical purity, % (F)	Molar fraction (b)	Optical purity, % (F)	
1	0.33	8.5	dioxane	0.48	3.75; (+)	0.42	4.31; (-)	14 (33)
2	0.33	8.0	benzene	0.33	3.72; (+)	0.58	2.13; (-)	19 (33)
3	0.33	20.5	benzene	0.21	0.96; (+)	0.75	0.30 (-)	25 (33)
4	0.33	480	water (e)	1.0		0.0		0 (33)
5	0.33	8.0	THF	0.56	3.86; (+)	0.36	5.81 (-)	12 (33)
6	0.33	21.0	THF	0.34	6.59; (+)	0.60	3.61 (-)	20 (33)
7	2	4.5	THF	0.78	2.11; (+)	0.16	10.2 (-)	32 (100)
8	2	4.0	DMF	0.83	0.61; (+)	0.11	4.6 (-)	22 (100)

(a) acid (in mM)/resin (in mEq); (b) of starting acid; (c) = molar ratio x molar fraction of acid in solid phase; (d) = 100 ml for 10 g of copolymer; (e) = non swelling solvent. (F) $100[\alpha]/[\alpha]_{\max}$ which is generally equal to $100(R-S)/(R+S)$ if $R > S$

Experimental

The basic resin used to verify this hypothesis was obtained by stirring for 25 hours at 85 degree C under nitrogen atmosphere a mixture of 19 g (+)-alpha-methylbenzylamine, 120 ml benzene, 60 ml acetonitrile and 20 g chloromethyl 2% crosslinked divinyl-benzene styrene copolymer (3,69% Cl:1,04 mEq Cl per g). After filtration, extensive washing alternatively with benzene and with methanol and vacuum drying, the resin was shown to have a nitrogen content of 0.86 mEq N per g (Kjeldahl and HClO₄/AcOH titration). Some experimental conditions for contacting the above resin with mandelic acid solution are described in table 1. After a selected reaction period, the phases were separated by simple filtration. Mandelic acid from the dispersing phase was obtained by evaporation. Recovery of the acid from the solid phase was performed by the following set of operations: (a) stirring for 100 minutes a suspension of the resin in excess 1:8 triethylamine-dioxane mixture (vol./vol.), (b) filtration and washing, (c) evaporation of the filtrate, (d) dissolution of the residue in dilute aqueous acid, (e) ether extraction and (f) drying and evaporation of the extract. Recovery of the total acid amounted to 90-98%. Rotations were measured in dioxane solution. Allowing for experimental errors, the results are quite reproducible. The resolving power of the functionalized resin appears to remain unaffected after several operation cycles. A chiral resin functionalized by (-)-alpha-methylbenzylamine yielded similarly from the solid phase an enantiomeric excess of (+)-acid.

Results and Discussion

The results obtained by the above-described procedure as well as some experimental conditions are presented in table 1. Nothing suggests that the fixation reaction is reversible or that equilibrium is reached in any of the tested conditions. It is therefore assumed that, as a first approximation, the process is kinetically controlled.

Considering the simultaneous reactions of the two enantiomers, one may write:

$$v_R = \frac{-d[Man_R]}{dt} = k_R[Man_R][UPS] \quad (1)$$

$$v_S = \frac{-d[Man_S]}{dt} = k_S[Man_S][UPS] \quad (2)$$

v_R , v_S , $[Man_R]$, $[Man_S]$, k_R , k_S and $[UPS]$ being respectively the fixation rates of R(-) and S(+) mandelic

acid on the chiral polymer, the concentrations of the two enantiomers in the dispersing phase, the corresponding rate constants and the "concentration" of unreacted polymeric sites. The concentration of unreacted polymeric sites is the same for equations (1) and (2) and has therefore no incidence on the ratio of the rates and as a consequence on the stereoselectivity of the process.

After division of (1) by (2) and integration, one finds

$$\frac{[Man_R]}{[Man_{O,R}]} = \left(\frac{[Man_S]}{[Man_{O,S}]} \right)^\rho; \quad \rho = \frac{k_R}{k_S} \quad (3)$$

where $Man_{O,R}$ and $Man_{O,S}$ are the initial concentrations of the two enantiomers in the dispersing phase. The individual rate constants are not available but their ratio, ρ , may be computed from equation (3) and from the experimental data [3] reported in table 1, and the obtained values are reported in table 2.

Table 2

Exp	1	2	3	4	5	6	7	8
ρ	1.13	1.08	1.01	-	1.17	1.14	1.25	1.10

According to the above kinetic model, ρ is expected to be constant, when the experimental conditions (solvent, temperature) remain unchanged. Practically, in the same solvent but for different contacting periods (experiments 5, 6 and 7 [4]; experiments 1 and 2) a slight but significant variation of the ρ value may be observed. This is considered to imply that the process is predominantly but not exclusively under kinetic control.

The effect of the nature of the solvent is obvious: the stereoselectivity is greater in dioxane and particularly in THF than in benzene or DMF.

An interesting application of this new process is the preparation of optically pure mandelic acid.

Crystalline dl-mandelic acid is a racemic compound (racemate) and the composition of the best obtained sample (ca. 10% o.p.) lies between the eutectic [5] and

the racemic compositions. It proved easy to enhance the optical purity up to the eutectic composition either by fractional crystallization or by fractional sublimation [6]. The eutectic composition is the upper limit of optical activity enhancement obtainable by these operations. We observed, however, that by contacting the functionalized resin with a solution of the acid having approximately the eutectic composition (optical purity: 34%, molar ratio: 0.5, 3 h in THF), one obtains from the dispersing phase acid having infra-eutectic composition (optical purity: 31%) and from the solid phase acid having super-eutectic composition (optical purity: 42.5%). The optically pure acid was isolated by fractional crystallization of the latter fraction.

We are presently looking into the further development of the principle of partial and stereoselective fixation of racemic compounds on chiral insoluble copolymers.

Acknowledgements

Prof. J. Nasielski is acknowledged for fruitful discussions. J.-M. Coisne is indebted to the Institut pour l'Encouragement de la

Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture for financial support.

References

- 1 G. Blaschke: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 13.
- 2 G. D. Y. Sogah and D. J. Cram: *J. Amer. Chem. Soc.* 98 (1976) 3038.
- 3 As the sum of the molar fractions of the acid in dispersing and in solid phase (i.e. the recovery) is not strictly equal to 1, a proportional adjustment was performed.
- 4 It is licit to compare results obtained with different molar ratios but in the same solvent and at the same temperature. The equation (3) which can be used to simulate fixation results (i.e. the optical purity and the molar fraction in both phases) is remarkable in not containing explicitly the parameters time and molar ratio. Selecting a definite value for g , it is therefore possible to obtain identical results with different molar ratios by adjusting the reaction time, and conversely. Increasing the molar ratio or the reaction time has the same incidence on the process.
- 5 It appears in our hands from cristallisation experiments (dichloromethane) that the optical purity of the eutectic composition of mandelic acid lies between 33 and 38%. For a D.T.A. determination of this value see ref. [6] and ref. [4] cited therein.
- 6 D. L. Garin, D. J. Cooke Greco and L. Kelley: *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1251.

Vortragsreferate

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

27. November 1980

Prof. Dr. A. Lattes, Laboratoire de Composés Azotés Polyfonctionnels, Université Paul Sabatier, Toulouse

Interactions Moléculaires et Réactivité

Les interactions hydrophobes sont impliquées dans de nombreux mécanismes chimiques ou biologiques. L'agrégation moléculaire qui intervient lorsque des molécules amphiphiles sont dissoutes dans l'eau peut être suivie par différentes méthodes physiques. L'utilisation de la RMN à haut champ a permis ainsi, dans notre laboratoire, de suivre la formation de micelles ou d'agrégats divers à partir des déplacements chimiques C 13 et H 1 ou des temps de relaxation C 13.

Ces solutions micellaires ont été utilisées alors comme milieux réactionnels. Afin de disposer de milieux stables, transparents, et dont les interfaces soient très importantes, nous avons orienté notre choix vers les microémulsions. Celles-ci sont en général des systèmes à quatre composants: tensioactif – cotensioactif – huile – eau. La dissolution d'un ou de plusieurs produits augmentant la complexité des mélanges nous avons recherché si les réactifs ne pouvaient être utilisés comme constituants même des microémulsions.

C'est ainsi que nous avons pu réaliser des microémulsions:

- à cotensioactif oxime,
 - à phase huile constituée par l'isophorone, le cyclohexène etc...
- La microémulsification nous paraît être un phénomène général qui doit intervenir fréquemment et dont nous souhaitons développer les applications.

A l'aide de différentes méthodes physiques:

- mesure des tensions superficielles,
- solvatochromie,

– mesures conductimétriques, et chimiques: inversion du saccharose.

Nous avons exploré le diagramme de phase de diverses microémulsions afin de déterminer les caractéristiques principales de l'environnement dans lequel les réactifs vont être plongés: nous avons pu ainsi délimiter des zones de propriétés différentes. Toutes nos mesures confirment l'existence de micelles inverses dans la partie du diagramme correspondant aux milieux riches en huiles.

Des études de réactivité ont alors été abordées en se limitant, dans un premier temps, à des réactions photochimiques. Celles-ci ont été choisies à partir de différents critères:

- réaction mono ou bimoléculaire,
- association ou non des molécules à l'état fondamental,
- association ou non des molécules à l'état excité (formation d'excimères ou d'exciplexes)
- relation entre le processus chimique étudié et un problème de photobiologie

Successivement ont été étudiées:

1^{er} – une réaction de photoisomérisation syn-anti ou cis-trans, où sont en compétition un processus unimoléculaire et la formation d'excimères.

Grâce à ce cas particulier il nous a été possible de montrer la localisation préférentielle d'un substrat à l'interface des micelles ainsi que l'existence d'un seuil de saturation de cette interface, que nous avons appelé concentration de saturation.

2^e les réactions de photodimérisations de l'isophorone et de la coumarine que nous avons pu rendre quantitatives et hautement sélectives.

Actuellement l'étude de dimérisations croisées est en cours.

Les microémulsions se sont révélées d'excellents milieux réactionnels capables de mimer les milieux biologiques.

Autoréférent

Chemische Gesellschaft Zürich

17. Dezember 1980

Prof. Dr. E. W. Abel, University of Exeter, Department of Chemistry, Exeter EX4 4QD

Ligand Inversion and Commutation in Metal Complexes

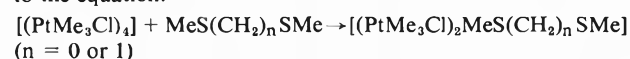
A study of the syntheses and properties of a wide range of metal complexes of organosulphur and -selenium ligands, has permitted the observation and measurement of an extensive range of fluxional phenomena such as ring reversal, independent and correlated atomic inversions, intermetallic commutations, 1,3-jumps, and caliper shifts.

Although pyramidal inversion about sulphur and selenium usually take place with rather high activation energies [1], values are much lower in compounds with sulphur co-ordinated to main group and transition metals [2]. This permits extensive and accurate studies of the inversion activation energies using variable temperature dnmr spectroscopy and careful computer simulation of the spectra.

Symmetry requirements for the observation of the pyramidal inversion phenomenon are usually achieved by (i) an adjacent prochiral methylene group [3] (ii) metal asymmetry [4], as for example in *fac*-[PtMe₃Cl(Me₂S)₂] and (iii) the observation of the DL and meso isomers in chelated systems with two independently inverting sulphur or selenium atoms [5]. Thus for example it is possible to observe and evaluate [6] the two different sulphur inversion energies in *mer*-[RCl₃{(Me₃SiCH₂)₂S₃}] ($\Delta G^\ddagger = 67$ and 63 kJ mol^{-1}).

Due to increasingly difficult access to the planar transition state required for inversion, activation energies increase steadily in the series *trans*-[PdCl₂{S(CH₂)_n}₂] from $n = 5$ to $n = 3$ and for the three membered ring ligand where $n = 2$, inversion is actually prevented [7]. For the complex *trans*-[PdCl₂{S(CH₂)₃}₂], because of the different spin systems involved in the two phenomena, it is possible to discern and obtain activation energies for both the ring reversal and ring sulphur atom pyramidal inversions ($\Delta G^\ddagger = 42$ and 56 kJ mol^{-1} respectively [8]).

The reaction between the ligands MeSSMe and MeSCH₂SMe and [PtMe₃Cl]₄ produce [9, 10] novel dinuclear species according to the equation.



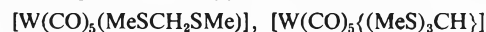
The species has two halogen bridges and a remarkable bridging ligand, which is especially notable for the cases of the disulphide and diselenide ligands. In these complexes, in addition to the observation of ring reversal and synchronous (or correlated) ligand atom inversion, there is a commutation of the two ligand atoms of the ligand between the two metal atoms. This is shown to be strictly intramolecular by the retention and modification of the Pt-S-C-H spin-spin coupling. A concomitant scrambling of the platinum methyl groups is found to have the same value for ΔG^\ddagger , as the activation energy for the ligand commutation [9]. The complex [PtMe₃Br(MeSeSeMe)] has been shown to retain the Se-Se bond with a resultant folding of the two platinum octahedra about the halogen-halogen vector [10].

The observation [11] that [Ti(η -C₅H₅)₂S₅] has a temperature variable nmr spectrum, has enabled the determination [12] of the TiS₅ ring reversal energy from both ¹H and ¹³C spectra ($G^\ddagger = 78$ and 77 kJ mol^{-1} respectively). This value makes interesting comparison with other six-membered sulphur containing rings [12, 13].

The [3]-ferrocenophanes may be considered to have bridge reversals analogous to the ring reversals of six-membered rings [13]. We have studied several [3]-ferrocenophanes in which the 3-atom bridges are various combinations of carbon, sulphur, selenium and tellurium [14]. These bridge reversal energies are believed to correlate well with the torsional barriers of the bonds involved [15]. From these data we propose estimated barriers for

the S-Se, S-Te, Se-Se and Se-Te bonds of 25.1, 20.0, 23.2 and 19.5 kJ mol⁻¹ respectively.

In complexes of the type



we observe and measure the activation energy (ΔG^\ddagger) for intramolecular 1,3-jumps of the metal between sulphur atoms. In the case of the complex [(PtMe₃Cl)₂CH₂·S·CH₂·SCH₂S] there is a 'caliper' shift of the metal system over all three sulphur atoms of the six membered ring [16]. Summarized by the author

References

- 1 A. Rauk, L. C. Allen and K. Mislow: *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **9** (1970) 400.
- 2 E. W. Abel, R. P. Bush, F. J. Hopton and C. R. Jenkins: *Chem. Comm.*, 1966, 58; P. Haake and P. C. Turley: *J. Amer. Chem. Soc.*, **89** (1967) 4611 and 4617.
- 3 E. W. Abel, G. W. Farrow and K. G. Orrell: *J. Chem. Soc. Dalton*, (1977) 42 and 47.
- 4 E. W. Abel, A. Rauf Kahn, K. Kite, K. G. Orrell und V. Šik: unpublished results.
- 5 E. W. Abel, A. Rauf Khan, K. Kite, K. G. Orrell und V. Šik: *J. Organometallic Chem.*, **145** (1978) C18; *J. Chem. Soc., Dalton*, (1980) 1169, 1175.
- 6 E. W. Abel, G. W. Farrow and K. G. Orrell: *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 1160.
- 7 E. W. Abel, M. A. Booth and K. G. Orrell: *J. Chem. Soc. Dalton* (1979) 1994.
- 8 E. W. Abel, M. A. Booth and K. G. Orrell: *J. Chem. Soc. Dalton*, (1980) 1582.
- 9 E. W. Abel, A. Rauf Khan, K. Kite, K. G. Orrell und V. Šik: *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1979) 126; *J. Chem. Soc. Dalton*, (1980) 2208, 2220.
- 10 E. W. Abel, A. R. Khan, K. Kite, K. G. Orrell, V. Šik, T. S. Cameron and R. Cordes: *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1979) 713.
- 11 H. Köpf, B. Block and M. Schmidt: *Chem. Ber.*, **101** (1968) 272.
- 12 E. W. Abel, M. Booth and K. G. Orrell: *J. Organometallic Chem.*, **160** (1978) 75.
- 13 A. Davison and J. C. Smart: *J. Organometallic Chem.*, **174** (1979) 321.
- 14 E. W. Abel, M. Booth and K. G. Orrell: *J. Organometallic Chem.*, **186** (1980) C37, and unpublished results.
- 15 J. B. Lambert and S. I. Featherman: *Chem. Revs.*, **75** (1975) 611.
- 16 E. W. Abel, M. Booth, K. G. Orrell, G. Pring and T. S. Cameron: *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1981) 29.

4. Februar 1981

Prof. Dr. Dieter Schwarzenbach, Institut de Cristallographie, Université de Lausanne, 1015 Lausanne-Dorigny

Elektronendichten, Atomladungen und Feldgradienten in einfachen anorganischen Verbindungen

Die Elektronendichte stellt die geometrischen Eigenschaften der chemischen Bindung dar. Sie wird experimentell mit Röntgendiffraktionsdaten bestimmt. Ausgehend von den Intensitäten der Bragg-Reflexe können *näherungsweise* die Strukturfaktoren bestimmt werden, die als Absolutwerte der Fouriertransformierten der thermisch gemittelten Elektronendichte *definiert* sind:

$$|F(\mathbf{h})| = \left| \int \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle \cdot \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right|$$

Das Phasenproblem wird durch die bekannten Methoden der Kristallstrukturbestimmung, zumindest für zentrosymmetrische Strukturen, weitgehend gelöst. Die Elektronendichte des dazu verwendeten Modells des «Prokristalls» $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$ ist die Über-

lagerung der Elektronendichten der thermisch verschmierten freien Atome. Aus technischen Gründen wird anstatt $\langle \rho(r) \rangle$ meist die Abweichung der Elektronendichte vom Modell des «Prokristalls», die sog. *Deformationsdichte* $\langle \rho(r) \rangle - \langle \rho_p(r) \rangle$ aufgezeichnet. Sowohl die experimentellen und rechnerischen Methoden, als auch die Interpretation der Resultate haben in den letzten Jahren wichtige Fortschritte erfahren [1]. Die Elektronendichten von organischen und metallorganischen Verbindungen werden an manchen Orten mit Erfolg studiert und viele ihrer Charakteristika sind heute wohlbekannt.

Bei der Interpretation der Elektronendichte stösst man naturgemäss auf Probleme wie Atomladungen, statische (d.h. thermisch nicht verschmierte) Elektronendichte $\rho(r)$ und daraus ableitbare physikalische und chemische Eigenschaften. Eine Atomladung kann prinzipiell nicht exakt definiert werden, denn in einer Verbindung sind die Atome nicht abgrenzbar, sie sind keine Einheiten. Das κ -Verfahren von Coppens [2] ordnet jedem Atom zwei Parameter zu, die Anzahl der Elektronen in der Valenzschale des Atoms, und ein Expansions-Kontraktionsparameter κ . Die Elektronendichte des Atoms ist dann gegeben durch

$$\rho_{\text{Atom}}(\mathbf{r}) = \rho_{\text{Kern}}(\mathbf{r}) + P \cdot H^3 \cdot \rho_{\text{Valenz}}(\kappa \cdot \mathbf{r}),$$

wobei ρ_{Kern} und ρ_{Valenz} die theoretisch berechneten Elektronendichten der inneren Schale und der Valenzschale des freien Atoms sind. Es handelt sich also um eine Bestimmung von elektrischen Monopolen durch Angleichung von P und κ an die Röntgendaten. Der Vergleich der so erhaltenen Resultate mit Ladungszahlen in anderen Verbindungen, die mit dem *selben* Verfahren ermittelt wurden, ergibt eine nützliche qualitative Information.

Die einfachsten physikalischen Eigenschaften, die aus der Ladungsdichte berechnet werden können, sind das elektrostatische Potential als Funktion des Ortes, sowie dessen Ableitungen. Von besonderem Interesse ist der elektrische Feldgradient ∇E , ein symmetrischer Tensor zweiter Stufe, dessen Spur entsprechend der Laplace Gleichung null ist. Der Feldgradient am Ort eines Atomkerns, der ein elektrisches Quadrupolmoment besitzt, kann mit Kernresonanzspektroskopie (NQR) gemessen werden [3]. Im folgenden sollen die Hauptachsen von

∇E mit $|\nabla E_{zz}| \geq |\nabla E_{yy}| \geq |\nabla E_{xx}|$ bezeichnet werden, wobei $\nabla E_{zz} + \nabla E_{yy} + \nabla E_{xx} = 0$. In der Regel wird $|\nabla E_{zz}|$ und der Asymmetrieparameter $\eta = (\nabla E_{xx} - \nabla E_{yy}) / \nabla E_{zz}$

angegeben, seltener die Orientierungsparameter des Tensors bezüglich eines kristallfesten Koordinatensystems. Das Vorzeichen von ∇E_{zz} kann nur in seltenen Fällen bestimmt werden. Die grösste Unsicherheit in $|\nabla E_{zz}|$ ist durch die oft ungenaue Kenntnis des Kernquadrupolmomentes bedingt. Der Feldgradient kann aus der Elektronendichte relativ einfach berechnet werden [4]. Ein wesentliches Problem ist die Berücksichtigung der thermischen Bewegungen, denn der thermisch gemittelte Feldgradient ist nicht gleich dem aus der mittleren Elektronendichte berechneten Gradienten. Eine annehmbare Näherung ist der aus der statischen Elektronendichte berechnete Gradient. Die Parametrisierung der Elektronendichte mit einem Multipolmodell [5] erlaubt es, eine solche statische Ladungsdichte herzuleiten. Zusätzlich können die Parameter des Multipolmodells aber auch an die gemessenen Feldgradienten und die Röntgendaten gleichzeitig angeglichen werden, wodurch eine Elektronendichte erhalten wird, die die beobachteten elektrostatischen Eigenschaften hat [4].

Dieses Verfahren wurde auf die einfachen anorganischen Ver-

bindungen Li_3N [6], $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund), AlPO_4 [7] und Quarz [8] angewendet. Das κ -Verfahren ergab für die Ladungen der «Anionen» dieser Verbindungen $-1.08(7)$, $-0.83(4)$, $-0.60(4)$ und $-0.61(8)$, wobei in Klammern die Standardabweichungen angegeben sind. In Li_3N konnten keine Anzeichen gerichteter kovalenter Bindungen festgestellt werden. In Korund erhalten wir Dichtemaxima auf den beiden ungleichwertigen Al-O Bindungen. Im Gegensatz zu Ti_2O_3 [9] und V_2O_3 [10] können jedoch keine Metall-Metall Bindungen festgestellt werden. In der nicht-zentrosymmetrischen Struktur der Quarzmodifikation von AlPO_4 und im Quarz selbst finden wir gebogene Metall-Sauerstoff Bindungen, eine trigonale Verteilung der Maxima der Deformationsdichte um den Sauerstoff und asymmetrische Dichteverteilungen um die Metallatome. Die Deformationskarten können qualitativ durch die Annahme von begrenzten π -Bindungssystemen $d - p - d - p - d$ interpretiert werden, die sich über nahezu ebene Atomgruppen Metall - Sauerstoff - Metall - Sauerstoff - Metall erstrecken.

In Li_3N und Korund sind die Feldgradienten am Ort sämtlicher Atomlagen bekannt, in AlPO_4 am Ort von Al. Die Gradienten in Li_3N und am Ort von Al im Korund sind axial, d.h. durch ∇E_{zz} allein bestimmt. Die Vorzeichen beider Gradienten im Korund wurden experimentell gemessen; aus dynamischen NQR Messungen an Li_3N ergeben sich entgegengesetzte Vorzeichen für ∇E_{zz} an den beiden Li-Lagen. Die aus den Röntgendaten berechneten Werte $|\nabla E_{zz}|$ und η sind mit sehr grossen Fehlern behaftet. Hingegen lassen sich die Orientierungsparameter und das Vorzeichen von ∇E zufriedenstellend berechnen. Aufgrund der bisherigen Resultate können wir deshalb folgern, dass $|\nabla E_{zz}|$, η und die Strukturparameter voneinander weitgehend unabhängige Grössen sind. Bei der Angleichung der Deformationsdichte an die Feldgradienten und gleichzeitig an die Strukturparameter definieren erstere die Quadrupolkomponenten der Dichte in der Nachbarschaft der Atomzentren, letztere die Dichte zwischen den Atomen. Die Orientierungsparameter und das Vorzeichen von ∇E können jedoch zur Definition der Phasen der Strukturparameter einer nicht-zentrosymmetrischen Struktur benutzt werden, was bei der Bestimmung der Elektronendichte von AlPO_4 ausgenützt wurde.

Autorreferat

Literatur

- 1 Electron and Magnetization Densities in Molecules and Crystals, edited by P. Becker, NATO Advanced Study Institutes Series B: Physics. Plenum Press (1980).
- 2 P. Coppens, T. N. Guru Row, P. Leung, E. D. Stevens, P. J. Becker and Y. W. Yang: Acta Crystallogr. A35 (1979) 63.
- 3 S. Vega: Israel J. Chem. 16 (1977) 213.
- 4 D. Schwarzenbach and Ngo Thong: Acta Crystallogr. A35 (1979) 652.
- 5 F. L. Hirshfeld: Israel J. Chem. 16 (1977) 226.
- 6 J. Lewis and D. Schwarzenbach: Acta Crystallogr. A37 (1981) im Druck.
- 7 Ngo Thong and D. Schwarzenbach: Acta Crystallogr. A35 (1979) 658.
- 8 Ngo Thong and D. Schwarzenbach: Abstracts 5th Europ. Crystallogr. Meet., Copenhagen. (1979) 348.
- 9 M. G. Vincent, K. Yvon, A. Grüttner and J. Ashkenazi: Acta Crystallogr. A36 (1980) 803.
- 10 M. G. Vincent, K. Yvon and J. Ashkenazi: Acta Crystallogr. A36 (1980) 808.

Angewandte Chemie / Ingenieurwesen

Atom-Emissions-Spektroskopie mit ICP und Atom-Absorptions-Spektroskopie mit Flammen-, Graphitrohr-, Hydrid- und Kaltdampftechnik – ein Vergleich*

Bernhard Welz

Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH, Postfach 1120, D-7770 Überlingen

1. Einleitung

Die Frage 'ICP oder ASS' ist in den letzten Jahren immer wieder gestellt worden, und es sind gelegentlich auch sehr einfache Antworten darauf gegeben worden. Dabei lässt sich diese Frage sicher nicht mit einem Satz beantworten, da die beiden Dinge zunächst einmal gar nicht direkt vergleichbar sind.

Das induktiv gekoppelte Plasma (Inductively Coupled Plasma = ICP) ist ein im Hochfrequenzfeld ionisiertes Gas (Argon), das als Atomisierung- und Anregungsmedium für die eingesprühete, flüssige oder gelöste Probe dient. Das ICP kann in der Emissions-Spektroskopie mit unterschiedlichen optischen und elektronischen Systemen zu simultanen oder sequentiellen Multi-element-Spektrometern kombiniert werden [1].

Die Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) ist dagegen ein im Jahre 1955 von dem Australier Sir *Alan Walsh* [2] als Alternative zur Emissions-Spektroskopie vorgeschlagenes Messprinzip. Dabei wird die Strahlung einer elementspezifischen Spektrallichtquelle durch die thermisch in die Atome dissoziierte Probe geleitet und die Schwächung der Strahlung durch die absorbierenden Atome gemessen. Entscheidend ist dabei, dass die Strahlung der Lichtquelle mit einer bestimmten Frequenz moduliert wird und der dem Empfänger nachgeschaltete Verstärker auf die gleiche Modulationsfrequenz abgestimmt ist. Dadurch ist die AAS in der Lage, eindeutig zwischen der elementspezifischen Strahlung des interessierenden Elements und unspezifischer Strahlung von Begleitsubstanzen zu unterscheiden [3].

Die AAS kann mit einer Reihe verschiedener Atomisierungseinrichtungen betrieben werden, womit sich der Einsatzbereich und die Eigenschaften dieses Verfahrens entscheidend verändern lassen. Flammen, wie die Luft (oder Lachgas)/Azetylen-Flamme werden üblicherweise für die Bestimmung höherer Elementkonzentrationen aus Lösungen eingesetzt. Die elektrothermische Atomisierung im geheizten Graphit- oder Quarzrohr eignet sich dagegen speziell zur Spuren- und Ultraspurenanalyse in flüssigen oder auch in festen Proben.

Wenn also ein Vergleich der relativen Vorteile von AAS und ICP gemacht werden soll, so muss dieser zunächst einmal die prinzipiellen Unterschiede zwischen Atom-Absorption und Atom-Emission berücksichtigen. Weiterhin müssen die verschiedenen Ausführungsformen des optischen Systems betrachtet werden, mit denen das ICP kombiniert werden kann, und schliesslich müssen die unterschiedlichen Atomisierungseinrichtungen der Atom-Absorption und ihre Einsatzgebiete entsprechend gewertet werden.

2. Atom-Absorption und -Emission

In jedem Atom-Absorptions- oder Emissions-Spektrophotometer wird die zu untersuchende Probe durch Zufuhr von thermischer oder elektrischer Energie zunächst in die Atome dissoziiert. In der Emission müssen diese Atome durch Zufuhr weiterer Energie «angeregt» werden; das heisst, ein Elektron des Atoms wird in einen höheren Energiezustand gehoben und kehrt dann unter Abgabe der aufgenommenen Energie in Form von Strahlung wieder in den Grundzustand oder einen niedrigeren Energiezustand zurück.

Bei der Absorption wird dagegen die Atomwolke von der elementspezifischen Lichtquelle durchstrahlt. Die Atome sind in der Lage, Licht ganz bestimmter Wellenlänge (d. h. Energie) zu absorbieren und damit wie bei der Aufnahme thermischer oder elektrischer Energie in einen höheren Anregungszustand überzugehen. Kirchhoff erkannte bereits vor mehr als 100 Jahren die Zusammenhänge zwischen der Absorption und der Emission und stellte das allgemein gültige Gesetz auf, dass jede Materie auf *der* Wellenlänge Licht absorbieren kann, auf der sie auch Licht emittiert.

Während für die Absorption die Probe nur atomisiert werden muss, ist für die Emission die Zufuhr weiterer Energie erforderlich, um die Atome in einen angeregten Zustand zu versetzen. Für die Absorption reichen daher üblicherweise Temperaturen von 3000 K oder weniger aus, um einen guten Atomisierungsgrad zu erzielen. In der Emission reichen diese Temperaturen nur zur Anregung der Elemente aus, deren Wellenlängen im sichtbaren und nahen UV-Bereich liegen. Da kürzere Wellenlängen gleichbedeutend sind mit einer höheren Anregungsenergie, benötigen Elemente mit Emissionslinien im fernen UV erheblich höhere Anregungs-

* Vorgetragen am Symposium «25 Jahre Perkin-Elmer in der Schweiz». Basel, Hotel International, 6.6.1980.

temperaturen. Das ICP bietet mit Temperaturen um 8000 K daher recht gute Voraussetzungen für eine intensive Emission über den gesamten Spektralbereich. Mit der Temperatur steigt jedoch auch die Zahl der Emissionslinien, da durch die höhere Energie, die hier zur Verfügung steht, wesentlich mehr höher angeregte Zustände besetzt werden können. Man kann also ganz einfach sagen: je höher die Temperatur, desto linienreicher ist das Spektrum.

Im Gegensatz dazu ist ein Absorptionsspektrum recht linienarm, da unter den üblicherweise verwendeten Bedingungen nur solche Linien in Absorption auftreten, die auf dem Grundzustand enden. Absorptionsspektren sind daher vergleichsweise leicht überschaubar.

Darüber hinaus erfolgt in der AAS die Selektion der interessierenden Analyselinie, d.h. der Linie auf der die Messung durchgeführt wird, durch die element-spezifische Lichtquelle und das Modulationsprinzip. Wie schon erwähnt wird hierbei der Strahl der Primärlichtquelle mit einer bestimmten Frequenz (z. B. 50 Hz) moduliert und der Verstärker auf die gleiche Modulationsfrequenz abgestimmt. Damit ist die Strahlung des interessierenden Elements eindeutig «gekennzeichnet», während jede Fremdstrahlung, wie etwa eine Emission von anderen Elementen in der Atomisierungseinrichtung, nicht moduliert ist und vom Selektivverstärker ausgesondert werden kann. Dem Monochromator in der AAS fällt daher lediglich die Aufgabe zu, mehrere Absorptionslinien des gleichen Elements voneinander zu trennen, während die Emissionslinien anderer Elemente nicht stören. Hierfür genügt üblicherweise eine Auflösung von 0,2 bis 2 nm.

In der Emission dagegen kommt dem Monochromator die Aufgabe zu, die Analyselinie aus jeglicher Fremdstrahlung auszusondern. Andernfalls wird nicht nur die Strahlung des interessierenden Elements, sondern die Summe aller durch den Austrittsspalt des Monochromators auf den Detektor fallenden Strahlungen gemessen. Man bezeichnet diese Art der Fehlmessung als «Spektrale Interferenzen», eine der schwerwiegendsten und am weitesten verbreiteten Störungen in der Emissions-Spektralanalyse. Aus diesem Grund kann man auch generell sagen, dass die Qualität eines Emissions-Gerätes direkt proportional ist der Auflösung des Monochromators.

Die für eine hohe Auflösung erforderlichen kleinen Spaltbreiten bedeuten aber gleichzeitig eine Verminderung der auf dem Detektor ankommenden Strahlungsenergie und eine erhöhte Driftgefahr. Aus diesem Grund kann man bei einem Routinegerät nur bis zu einer gewissen Grenze gehen; man betrachtet daher heute eine Auflösung von 0,02 bis 0,03 nm als einen praktikablen Wert.

Der Vorteil der AAS ist demnach ihre hohe Spezifität und Selektivität, die sie zu einer sehr einfach zu handhabenden, zuverlässigen Analysenmethode machen. Gleichzeitig ist die AAS aber vom Prinzip her ein Ein-

Element-Verfahren. Das heisst, man bestimmt erst ein Element (in beliebig vielen Proben) und wechselt dann die Lichtquelle, verändert die Wellenlänge, optimiert alle Messparameter und bestimmt dann in den gleichen Proben das nächste Element.

Die Atom-Emissions-Spektroskopie (AES) bietet dagegen den prinzipiellen Vorteil der simultanen oder sequentiellen Mehrelement-Bestimmung. Da alle in der Probe vorhandenen Elemente gleichzeitig ihre charakteristische Strahlung emittieren, müssen lediglich die entsprechenden optischen und elektronischen Vorkehrungen getroffen werden, um die Strahlung aller interessierender Elemente gleichzeitig oder in rascher Folge zu messen. Der prinzipielle Nachteil des AES ist dabei, dass die jeweiligen Emissionslinien durch sehr schmale Spalte ausgesondert werden müssen und stets die Gefahr für Fehlmessungen durch Untergrundstrahlung und spektrale Interferenzen besteht.

3. Das induktiv gekoppelte Plasma (ICP)

Ein Plasma ist ganz allgemein ein «leuchtendes Gasgemisch». Dieses Leuchten wird durch eine teilweise Ionisation der Gasmoleküle oder -atome hervorgeru-

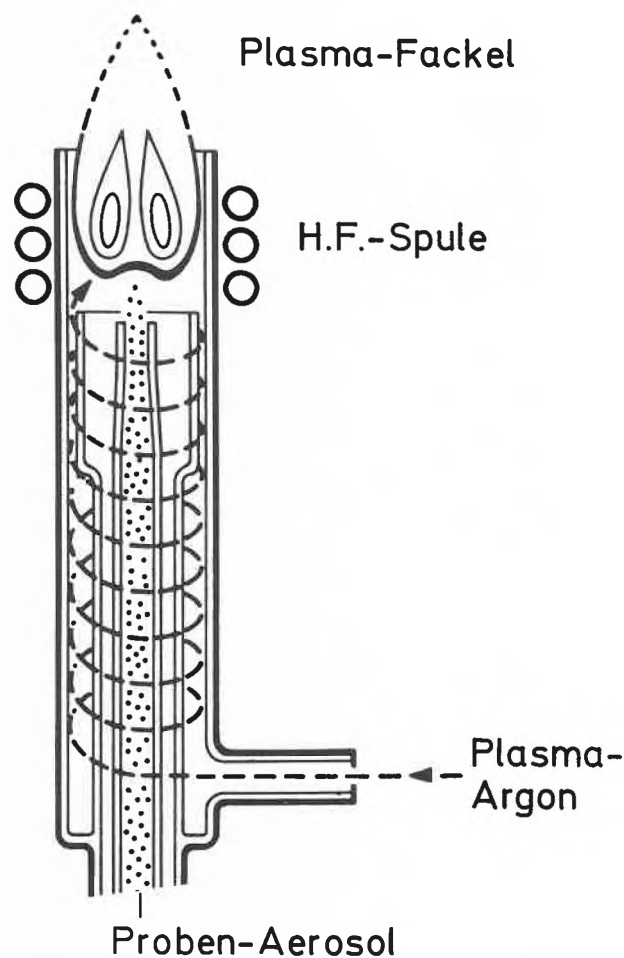


Abb. 1: Querschnitt durch einen Plasmabrenner

fen, die bei ihrer Wiedervereinigung die aufgenommene Energie in Form von Strahlung aussenden. Das Plasma ist demnach ein Gas, dessen Atome oder Moleküle zu einem gewissen Prozentsatz in positive und negative Ladungsträger dissoziiert sind, so dass neben neutralen Teilchen auch frei bewegliche, elektrisch geladene Partikel vorliegen.

Im Falle des ICP erfolgt die Ionisierung des Gases in der Induktionsspule eines HF-Generators, die um das durchströmte Quarzrohr gelegt ist. Als Plasmagas dient üblicherweise Argon, da es relativ leicht zu ionisieren ist. Der Plasmabrenner selbst besteht aus drei konzentrischen Quarzrohren (Abb. 1). Im innersten Rohr wird die zerstäubte Probe von einem Argonstrom in das Plasma transportiert. Im mittleren Rohr wird Argon mit einer relativ geringen Strömung als Hilfsgas eingeleitet, während zwischen dem mittleren und dem äusseren Rohr das eigentliche Plasma-Argon zugeführt wird. Die spezielle, tulpenförmige Konstruktion des mittleren Rohrs sorgt für eine hohe Beschleunigung des Plasma-Argons entlang der Innenseite des Aussenrohrs.

Aus dieser Anordnung ergibt sich, dass die weiter zur Mitte hin im Wirbelbereich sich befindenden Argon-Atome im Induktionsfeld zuerst erfasst und ionisiert werden, während die schnelle Gasströmung entlang des Aussenrohrs die Kühlfunktion übernehmen kann. Eine der Besonderheiten des ICP ist, dass sich das Plasma ringförmig ausbildet und das im inneren Quarzrohr zugeführte Trägergas mit dem Probenaerosol axial in das Plasma eindringen kann. Durch die relativ hohe Beschleunigung des Trägergases entsteht im Zentrum des Plasmas ein Tunnel, in dem Temperaturen von 6000–8000 K herrschen. Diese hohen Temperaturen sind zusammen mit der langen Verweilzeit der Probe im Inneren des Plasmas entscheidend für die Effektivität der Energieübertragung von dem ionisierten Gas auf die Probe und damit für ihre Atomisierung und Anregung. Das ICP unterscheidet sich damit ganz deutlich von anderen Plasmen, etwa dem Mikrowellen-Plasma, bei denen die Probe nicht in den Kern des Plasmas eindringen kann, sondern sich nur an dessen Oberfläche aufhält.

Die hohe Temperatur und die lange Verweilzeit der Probe im Plasma sorgen zusammen mit der chemisch praktisch völlig inerten Umgebung für einen sehr hohen Atomisierungsgrad und eine damit verbundene weitgehende Freiheit von chemischen Interferenzen bei der ICP-Emission. Durch die hohen Temperaturen werden selbst sehr stabile Verbindungen aufgebrochen und thermisch in die Atome dissoziiert.

Ein weiterer Vorteil des ICP ist die sehr hohe Elektronendichte, die in diesem Plasma herrscht. Üblicherweise werden in Flammen und anderen Atomisierungsquellen hoher Temperatur die Probenatome mehr oder weniger stark ionisiert, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur ist. Da ionisierte Atome auf anderen

Wellenlängen absorbieren und emittieren als neutrale Atome, stellt die Ionisation eine echte Interferenz dar, die üblicherweise durch Zugabe eines «Ionisationspuffers» (z. B. ein Alkalisalz wie KCl) unterdrückt wird. Durch die hohe Elektronendichte im ICP wird die Ionisation jedoch trotz der dort herrschenden Temperaturen praktisch völlig unterbunden.

4. Simultane und sequentielle Mehrelementbestimmung

Wie schon erwähnt besteht ein Vorteil der Emissions-Spektroskopie darin, dass die Linien aller in der Probe vorhandenen Elemente gleichzeitig ausgesandt werden. Damit stehen natürlich auch alle Linien für eine Messung zur Verfügung, und es sind die Voraussetzungen für eine Mehrelementbestimmung gegeben. Diese kann je nach Ausführung des optisch-elektronischen Teils des Gerätes simultan oder sequentiell, d. h. in rascher zeitlicher Folge durchgeführt werden.

Diese Mehrelement-Kapazität ist selbstverständlich unabhängig von der Anregungsquelle ICP. Es handelt sich um eine Wesensart der Emission, die auf der anderen Seite allerdings auch die Gefahr der spektralen Interferenzen mit sich bringt, die in der Emission immer eine besondere Sorgfalt erfordern.

Zur simultanen Mehrelement-Bestimmung wird das ICP üblicherweise mit einem Spektrometer kombiniert. Bei diesen Geräten sind die Emissionsquellen und das dispergierende Element (Gitter) fest montiert. Ebenfalls fest montiert sind auf dem sogenannten Rowland-Kreis (vgl. Abb. 2) eine grössere Anzahl Austrittsspalte, die jeweils auf bestimmte Emissionslinien fest einjustiert sind. Hinter jedem Sekundärspalt befindet sich ein Photomultiplier mit eigener Hochspannungsversorgung, Verstärkung, Datenverarbeitung etc. Derartige simulante Multielement-Emissions-Spektrometer werden schon seit vielen Jahren, vor allem in metallurgischen Labors, erfolgreich eingesetzt.

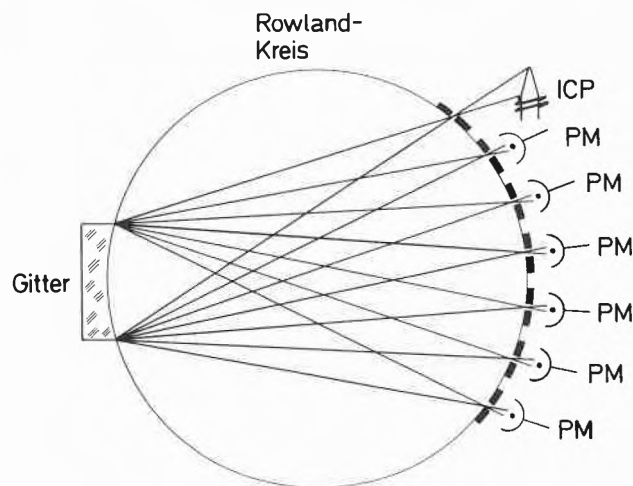


Abb. 2: Prinzip der Spektrometer-Anordnung von einem Eintritts- und mehreren Austrittsspalten auf dem Rowland-Kreis zur Multielement-Emissionsanalyse (PM = Photomultiplier).

Der eindeutige Vorteil dieser oft vollautomatisch arbeitenden Spektrometer ist die Schnelligkeit mit der z. B. bis zu 40 Elemente simultan in einer Probe bestimmt werden können. Der Zeitbedarf für eine Vollanalyse von der Probenahme bis zur Messwertausgabe beträgt nur etwa 2 Minuten. Der Nachteil des Systems liegt ebenso klar in dem starren Aufbau, der es sehr unflexibel macht. Einmal ist rein mechanisch der Platz zur Montage von Sekundärspalten begrenzt, so dass nicht beliebig nahe beieinander liegende Linien ausgewählt werden können. Der minimale Abstand zweier Spalten beträgt etwa 1 bis 2 nm. Weiterhin ist eine nachträgliche Veränderung der Spaltpositionen nur mit grossem Aufwand möglich. Diese Tatsache erfordert seitens des Laboratoriums eine gründliche Kenntnis der analytischen Aufgabenstellung, unter anderem die Anzahl der zu analysierenden Elemente, die Kenntnis der Matrix und Begleitelemente, mögliche Linienüberlagerungen, die angestrebte und erreichbare Bestimmungsgrenze in der Matrix usw. [1].

Mit anderen Worten, ein simultanes Multielement-Spektrometer wird üblicherweise für ein genau bekanntes, eng begrenztes Einsatzgebiet gebaut und ist praktisch nur für diese Aufgabenstellung einsetzbar. Es ist sicher nicht möglich, mit einem derartigen Spektrometer heute eine Stahlanalyse, morgen eine Abwasser- und übermorgen eine Ölanalyse durchzuführen, gleichgültig, ob die Emissionsquelle ein Funken, ein Bogen oder ein ICP ist.

Zur sequentiellen Mehrelement-Bestimmung wird das ICP mit einem z. B. durch Schrittmotor angetriebenen Monochromator gekoppelt. Hier erfolgt die Bestimmung der interessierenden Elemente nacheinander, indem das Gitter schrittweise von einer Wellenlänge zur nächsten weitergedreht wird. Dieses System bietet die volle Flexibilität bezüglich der Auswahl der Linien, die für Messung der Element- und Untergrundstrahlung herangezogen werden sollen. Diese sequentielle ICP-Emissionsmessung lässt sich für quantitative und qualitative Spurenanalysen ähnlich einsetzen wie z. B. die Flammen-AAS. Die ICP-AES bietet jedoch für die meisten Elemente eine bessere Nachweisgrenze (Tabelle 1) und einen grösseren linearen Messbereich. Besonders für solche Elemente, die eine hohe Affinität zu Sauerstoff oder anderen Bestandteilen der üblicherweise verwendeten Flammen besitzen, liefert das ICP Ergebnisse, die um Grössenordnungen besser sind.

Gleichzeitig muss aber auch gesagt werden, dass der ICP-Brenner üblicherweise deutlich schlechtere Zerstäubercharakteristiken aufweist. Dies liegt daran, dass die Plasmafackel nur relativ geringe Mengen Wasserdampf tolerieren kann, ohne zu verlöschen. Man muss daher in der ICP-AES Zerstäuber einsetzen, die eine Ansaugrate von nur etwa 1 bis 2 ml/min aufweisen, was, verglichen mit dem AAS-Zerstäubern (5–10 ml/min), recht wenig ist. Daraus resultiert oft eine grössere Verstopfungsfahr und eine stärkere Abhängig-

Tabelle 1: Vergleich typischer Nachweisgrenzen für ICP-Emission und AAS mit Flammen-, Graphitrohr-, Hydrid- und Kalt-dampf-Technik (alle Werte in $\mu\text{g/l}$)

Element	ICP-AES	Flamme	AAS-Techniken		
			Graphitrohr	Hydrid	Kalt-dampf
Ag	3	2	0,004		
Al	20	10	0,02		
As	30	40	0,2	0,02	
Au	10	10	0,1		
B	2	1000	5		
Ba	0,4	10	0,06		
Be	0,2	1	0,01		
Bi	40	20	0,1	0,02	
Ca	0,1	1	0,01		
Cd	2	1	0,003		
Co	7	3	0,03		
Cr	4	2	0,005		
Cu	3	1	0,02		
Fe	3	10	0,02		
Ga	30	50	0,1		
Ge	40	100	3	3	
Hg	20	200	2		0,001
In	40	20	0,3		
K	60	1	0,01		
La	5	2000	50		
Li	3	3	0,3		
Mg	0,2	0,1	0,003		
Mn	0,6	2	0,005		
Mo	4	20	0,02		
Na	0,2	0,5	0,01		
Nb	20	1000	–		
Ni	8	10	0,05		
P	20	50000	50		
Pb	30	10	0,02		
Pd	30	15	1		
Pt	40	50	0,5		
Rb	300	2	0,2		
Rh	30	10	1		
Sb	30	20	0,1	0,1	
Sc	0,08	20	–		
Se	60	50	0,5	0,02	
Si	10	50	0,2		
Sn	25	40	0,3	0,5	
Sr	0,2	2	0,05		
Ta	30	1000	–		
Te	40	50	0,1	0,02	
Th	30	–	–		
Ti	2	40	1		
Tl	40	10	0,1		
U	40	10000	100		
V	2	40	0,02		
W	20	1000	–		
Zn	2	1	0,005		
Zr	4	500	–		

keit der Ansaugrate des ICP-Zerstäubers von der Viskosität und Oberflächenspannung der Probe. Das heisst, es treten mehr physikalische Interferenzen auf. Um dies zu vermeiden, wird die Lösung häufig nicht angesaugt, sondern mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe dem Zerstäuber zugeführt.

Weiterhin liegt die typische Präzision einer ICP-Emissionsanalyse aufgrund der Zerstäubereigenschaften bei etwa 1–2% relativ, während mit einem guten AAS-Gerät durchaus Werte von 0,2% und besser erreicht

werden können. Schliesslich beeinflusst die geringe Ansaugrate des Zerstäubers auch noch die Messzeit. Üblicherweise dauert es etwa 15–30 sec., bis sich nach dem Ansaugen der Probe das Signal so stabilisiert hat, dass eine Messung gemacht werden kann. Insgesamt ergibt sich daraus, dass die sequentielle Mehrelement-Bestimmung mit ICP-AES, zumindest für die Bestimmung von weniger als 5 bis 10 Elementen, deutlich langsamer ist als die Flammen-AAS. Erst bei der Messung vieler Elemente kommt der Elementwechsel bei der AAS als zeitbestimmender Schritt zum Tragen.

5. Spektrale Interferenzen

Wie schon früher erwähnt, besteht ein entscheidender Unterschied zwischen der AAS und der ICP-AES in dem verbreiteten Auftreten von spektralen Interferenzen bei der Emissions-Spektroskopie. Da die sequentielle Mehrelement-Bestimmung mit einem durch Schrittmotor angetriebenen Gittermonochromator ideale Voraussetzungen für eine Korrektur dieser Einflüsse bietet, soll auf diese Problematik etwas ausführlicher eingegangen werden. Auf alle Fälle ist eine exakte Kenntnis des Strahlungsuntergrunds sowie der Emissionslinien von Begleitelementen in der Nähe der Analysenlinie erforderlich, um eine einwandfreie Korrektur und damit ein richtiges Messergebnis zu erzielen. Unter dem Oberbegriff spektrale Interferenzen fasst man verschiedene Formen der Überlappung von Linien der Begleitelemente mit der Analysenlinie des interessierenden Elements zusammen:

- Überlappung nahe beieinanderliegender Linien
- Überlappung mit verbreiterten Linien
- Kontinuumstrahlung.

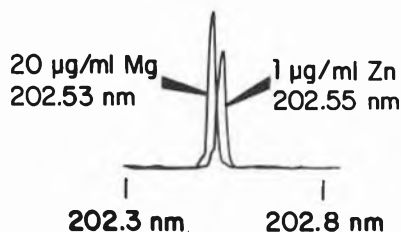


Abb. 3: Beispiel für spektrale Interferenzen in der ICP-Emission. Überlappung zweier nahe beieinanderliegender Linien der Elemente Magnesium und Zink.

Bei dem ersten Fall, für den in Abb. 3 ein Beispiel gezeigt ist, handelt es sich um die klassische Form der spektralen Interferenz. Das Ausmass dieser spektralen Interferenz ist eine Funktion der Auflösung des verwendeten Monochromators. Mit einem sehr hoch auflösenden Monochromator liessen sich die Linien von Mg und Zn z. B. noch voneinander trennen.

Die zweite Form der spektralen Interferenz wird durch starke Linienverbreiterungen oder Kontinuumstrahlung hervorgerufen. Stark emittierende Elemente wie

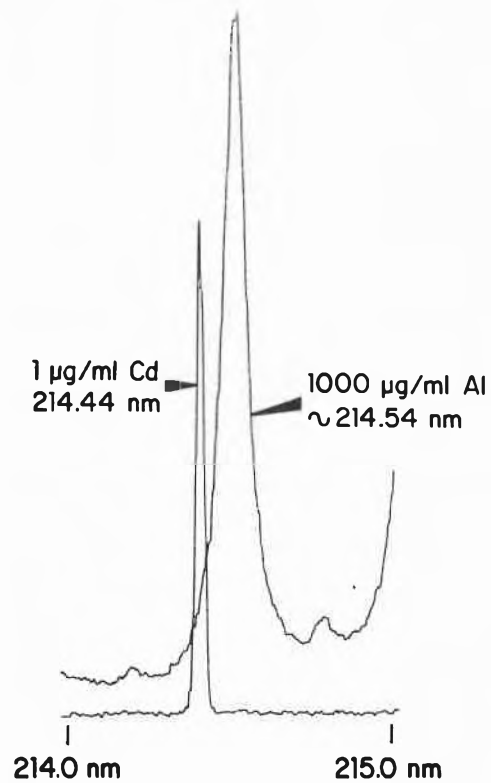


Abb. 4: Spektrale Interferenz durch Überlappung mit benachbarten, stark verbreiterten Linien. Störung der Cadmium-Bestimmung durch Aluminium.

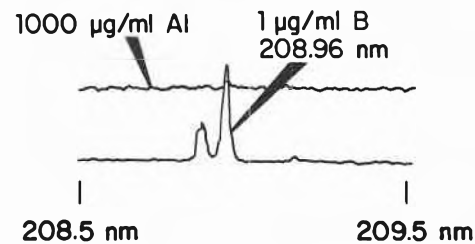


Abb. 5: Spektrale Interferenzen durch Kontinuumstrahlung hoher Elementkonzentrationen in der ICP-Emission. Störung der Borbestimmung durch Aluminium.

Calcium, Magnesium oder auch Aluminium zeigen, wenn sie in hohen Konzentrationen in der Probe vorliegen, zum Teil erhebliche Linienverbreiterungen. Diese führen dann zu Überlappungen, obwohl die Linienmaxima weit genug auseinanderliegen, so dass sie durch den Monochromator problemlos aufgelöst werden sollten (Abb. 4). Gelegentlich zeigen diese Elemente im fernen UV auch spektrale Kontinua, die zu einer erheblichen Anhebung des Strahlungsuntergrundes führen (Abb. 5). Die Auflösung des Monochromators spielt bei diesen breitbandigen Störungen natürlich nur noch eine untergeordnete Rolle. Wie schon erwähnt, liess sich die Überlappung nicht verbreiteter, nahe beieinanderliegender Linien oft durch Verwendung hoch auflösender Monochromatoren verhin-

dern. Derartige Geräte stellen jedoch sehr hohe Anforderungen an den Aufstellungsort und neigen sehr stark zu Drifterscheinungen etc. Aus praktischen Gründen wählt man daher meist Monochromatoren mit einer Auflösung von 0,02 bis 0,03 nm, die sich gut bewährt haben. Für die Messung bzw. die Kompensation spektraler Interferenzen stehen dann prinzipiell eine Reihe von Möglichkeiten zur Verfügung:

- Messung einer Blindlösung
- Ausweichen auf andere Linien
- Schwingende Quarz-Refraktorplatte
- Computerprogramm zur schrittweisen Messung und Subtraktion des Untergrundes.

In jedem Fall sollte, nachdem die Anwesenheit von spektralen Interferenzen erkannt wurde, versucht werden, ob nicht auf einer anderen Emissionslinie des interessierenden Elements störfrei gemessen werden kann. Jede spektrale Interferenz, selbst wenn Korrekturmaßnahmen ergriffen werden, kann sowohl die Präzision als auch die Richtigkeit der Bestimmung beeinflussen. Daher kann es durchaus von Vorteil sein, auf eine weniger empfindliche Linie auszuweichen, wenn dort keine spektralen Interferenzen auftreten. Jede Bestimmung sollte daher auch bezüglich der Wahl der geeigneten Analysenlinie optimiert werden.

Die Verwendung einer Blindlösung gestattet die Messung der spektralen Interferenz exakt auf der Analysenlinie und damit ihre recht zuverlässige Beseitigung. Ist dies nicht möglich, so sollte man doch versuchen, den Untergrund so nahe wie möglich an der Analysenlinie zu messen, um eine möglichst gute Kompensation zu erhalten.

Für solche Fälle bietet ein computergesteuerter Schritt-

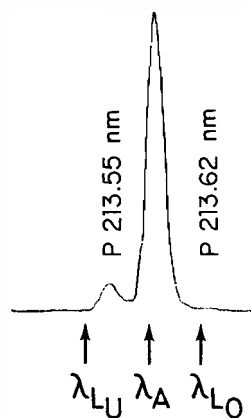


Abb. 6: Prinzip der flexiblen Untergrundkompensation mit einem Computer-gesteuerten Gitterantrieb über Schrittmotor.

$$\text{Rechnerprogramm: } I_K = I_A - \left(\frac{I_U + I_O}{2} \right)$$

wobei I_K = korrigierte Intensität
 I_A = Intensität auf der Analysenlinie
 I_U = Untergrund-Intensität unterhalb der Analysenlinie
 I_O = Untergrund-Intensität oberhalb der Analysenlinie.

motorantrieb für das Gitter die Möglichkeit, die Wellenlänge für die Messung des Untergrundes beiderseits der Analysenlinie frei zu wählen. Ein entsprechendes Messprogramm ist in Abb. 6 gezeigt. Diese Korrekturmöglichkeit für spektrale Interferenzen erfordert natürlich eine gute Kenntnis der spektralen Umgebung der Analysenlinie, die aber ohnehin in jedem Falle erforderlich ist, wenn mit Hilfe der ICP-Emission in wechselnder Matrix richtige Ergebnisse erzielt werden sollen. Ist diese spektrale Umgebung jedoch bekannt, so bietet dieser frei programmierbare, computer-gesteuerte Schrittmotorantrieb sicher die beste und eleganteste Möglichkeit zur Korrektur für die verschiedensten spektralen Interferenzen.

6. Die AAS-Techniken

Wie schon eingangs betont wurde, ist die AAS ein Messprinzip, das mit einer Reihe verschiedener Atomisierungseinrichtungen betrieben werden kann. Da sich je nach der verwendeten Technik der Einsatzbereich und die Eigenschaften der AAS entscheidend verändern lassen, ist für einen Vergleich mit der ICP-Emission eine getrennte Betrachtung jeder Technik erforderlich. Allen Techniken gemeinsam ist, das sollte hier nochmals betont werden, die Freiheit von spektralen Interferenzen, die ein wesentliches Merkmal der AAS darstellt.

Die am längsten verwendete und auch heute noch am weitesten verbreitete Technik ist die Atomisierung der Probe in einer Flamme (z. B. Luft/Azetylen oder Lachgas/Azetylen). In modernen AAS-Geräten sind Flammen einfach und sicher zu handhaben und liefern eine rasche, zuverlässige und reproduzierbare Analyse. Die ICP-AES liefert bekanntlich für schwer atomisierbare Elemente und solche, die eine hohe Affinität zu Sauerstoff besitzen, deutlich bessere Nachweisgrenzen. Dennoch bleibt eine Anzahl Elemente übrig, bei denen die Flammen-AAS der ICP-AES gleichwertig ist (siehe Tab. 1).

Neben der Betrachtung der Nachweisgrenzen scheint aber auch die Tatsache wichtig zu sein, dass das Zerstäuber/Brenner-System der AAS aufgrund der höheren Ansaugraten viel rascher und präziser arbeitet. Schon nach 1–2 s Ansaugzeit ist das System im Gleichgewicht, und dann genügen Messzeiten von ca. 1 s, um ein stabiles Signal zu erhalten. Reproduzierbarkeiten von 0,2% relativ sind im optimalen Messbereich leicht zu erreichen.

Darüber hinaus erfordert das Arbeiten mit einem Messplatz für Flammen-AAS nur wenig Schulung. Das Einsetzen der Lichtquelle, das Einstellen von Wellenlänge, Spalt und Gasströmungen, das Eichens und Messen sind einfach und oft schon teilweise automatisiert. Die weitgehende Abwesenheit von Störungen liefert einen weiteren Beitrag zu einer problemlosen Analyse. Die wenigen in Flammen auftretenden Interferenzen sind

bekannt und es existieren ausführliche «Kochbuch»-Anleitungen zu ihrer Vermeidung.

Die oben erwähnten besseren Nachweisgrenzen liefern die ICP-AES jedoch nur im Vergleich zur Flammen-AAS. Die besten Nachweisgrenzen für die überwiegende Mehrzahl aller Elemente liefert nach wie vor die elektrothermische Atomisierung in der geheizten Graphitrohrküvette. Hierbei wird die Probe – üblicherweise 10–100 μl – in ein im Strahlengang des AAS-Gerätes justiertes Graphitrohr eingebracht und durch Anlegen eines hohen Stroms aufgrund seines Widerstands aufgeheizt. Das Temperaturprogramm wird dabei so gewählt, dass zunächst das Lösungsmittel verdampft, später die Begleitsubstanzen möglichst weitgehend entfernt oder zerstört werden und schliesslich das interessierende Element atomisiert wird. Hierbei können Temperaturen bis etwa 3000 °C vorgewählt werden, die für eine sehr effektive Atomisierung der meisten Elemente voll ausreichen. Entscheidend bei dieser Technik ist einmal, dass die gesamte in das Graphitrohr eingebrachte Probenmenge auf einmal atomisiert wird. Dazu kommt, dass die gebildeten Atome praktisch nur durch thermische Diffusion aus dem Graphitrohr getragen werden und daher viel länger im Strahlengang verbleiben als bei einer Flamme oder auch einem Plasma. Hieraus erklärt sich die äusserst gute Empfindlichkeit dieser Technik, die oft um Grössenordnungen besser ist als die der ICP-AES (Tabelle 1). Lediglich für einige sehr schwer atomisierbare Elemente wie Niob, Tantal, Wolfram oder Zirkon bietet die ICP-AES noch deutlich bessere Nachweisgrenzen.

Ein weiterer Vorteil der Graphitrohr-Technik liegt auch noch darin, dass praktisch beliebig kleine Probenmengen einsetzbar sind. Die elektrothermische Atomisierung eignet sich also auch für eine echte Mikroanalyse. Schliesslich lassen sich auch feste Proben relativ problemlos in das Graphitrohr einbringen und direkt analysieren, was besonders bei schwer aufschliessbaren Proben von Vorteil sein kann.

Die Graphitrohrtechnik hat natürlich auch ihre Nachteile. So liegt der Zeitbedarf für eine einzelne Messung, je nach dem gewählten Temperaturprogramm, bei etwa 1–3 min, und das Verfahren eignet sich noch weniger für eine rasche Mehrelement-Bestimmung. Die bekannteste Störung bei dieser Technik dürften die unspezifischen Lichtverluste sein, die durch mitverdampfende Begleitsubstanzen während der Atomisierung häufig beobachtet werden. Wenn es nicht gelingt, die Matrix und Begleitelemente während der thermischen Vorbehandlung praktisch vollständig zu entfernen, so werden diese üblicherweise während der Atomisierung mitverdampft. Dies kann dann zu einer unspezifischen Absorption durch Moleküle oder zu Lichtstreuung führen. Um Fehlmessungen zu vermeiden, muss dann ein Untergrundkompensator eingesetzt werden, der jedoch die Präzision der Messung beeinflusst.

Bekannt ist auch die Tatsache, dass bei der elektrothermischen Atomisierung mehr Probleme durch chemische sowie durch Dampfraum-Interferenzen auftreten. Diese werden z. B. durch unterschiedliche Schmelz- oder Verdampfungspunkte der verschiedenen Verbindungen eines Elements bzw. durch Reaktionen in der kälteren Gasphase hervorgerufen.

Insgesamt muss aber gesagt werden, dass die apparativen und methodischen Entwicklungen der letzten Jahre die Zuverlässigkeit und Anwendungsbreite der Graphitrohr-Technik erheblich verbessert haben. Besonders die Flexibilität der Programmierung, die Möglichkeit, eine Probe mit vielen Schritten thermisch vorzubehandeln, während der Veraschung z. B. Sauerstoff in das Rohr einzuleiten und mit sehr hoher Geschwindigkeit zu atomisieren, haben viele neue Anwendungsmöglichkeiten eröffnet. Schliesslich hat die Zugabe gewisser Reagenzien in hohen Konzentrationen, die zu einer sogenannten Matrix-Modifikation führt, dazu beigetragen, zahlreiche Störungen besser zu kontrollieren [5, 6]. In Abb. 7 ist beispielsweise eine Bestimmung von Blei in Urin gezeigt, die nach Zusatz von Ammoniumhydrogenphosphat im Überschuss mit einem speziellen Temperaturprogramm praktisch problemlos durchführbar ist.

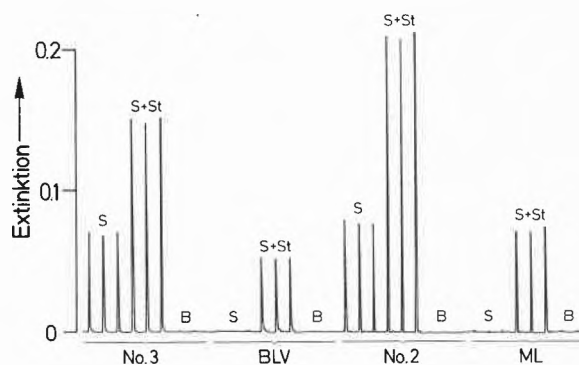


Abb. 7: Bestimmung von Blei in Urin nach der Additionsmethode und mit Matrix-Modifikation.

S = 40 μl Urin (angesäuert mit 0,1 n HNO_3)

S + St = 40 μl Urin + 0,1 μg Pb/ml

B = 40 μl 0,1 n HNO_3

Zu allen Lösungen wurden in einem zweiten Pipettierschritt 20 μl einer 10 mg/ml $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung im Graphitrohr zugegeben.

Eine ganz entscheidende Verbesserung der Störfreiheit wird schliesslich dadurch erreicht, dass die Atomisierung der Probe in eine Umgebung hinein erfolgt, die sich thermisch weitgehend im Gleichgewicht befindet. Wird die Probe nicht auf die Rohrwand, sondern auf eine im Rohr angebrachte Plattform (Abb. 8) dosiert, so erfolgt die Atomisierung zeitverzögert, da die Plattform nicht durch Wärmeleitung, sondern hauptsächlich durch Strahlung von der Rohrwandung aufgeheizt wird. Durch die Atomisierung in eine heisse Umgebung hinein wird eine Kondensation oder eine Rekombination bereits gebildeter Atome äusserst un-

wahrscheinlich und selbst in molekularer Form verflüchtigte Verbindungen werden häufig noch in der Gasphase thermisch dissoziiert [9].

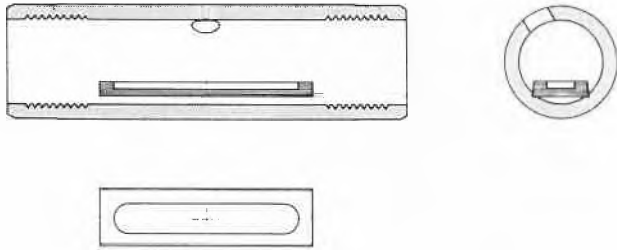


Abb. 8: L'vov Plattform zur Atomisierung der Probe in eine im thermischen Gleichgewicht befindliche Umgebung.

Bei der Atomisierung von der L'vov Plattform ergibt sich besonders bei einigen leicht atomisierbaren Elementen eine hohe Störfreiheit, die speziell bei Verwendung der Peakflächenintegration häufig eine direkte Messung gegen wässrige Bezugslösungen gestattet. In Abb. 9 ist ein derartiger Vergleich zwischen der Atomisierung von der Graphitrohrwand und von der L'vov Plattform für die Bestimmung von Blei in Spinat gezeigt. Während im ersten Fall eine starke Signalunterdrückung festzustellen ist, die zu einer verschlechterten Nachweisgrenze führt und die Additionsmethode erforderlich macht, verläuft im zweiten Fall die Additionsgerade parallel zur Bezugsgeraden, was die Abwesenheit von Störungen bedeutet. Die Empfindlichkeit ist hier in Proben- und Bezugslösungen gleich und die Additionsmethode damit überflüssig.

Neben der elektrothermischen Atomisierung sind noch zwei weitere Techniken in der AAS zu nennen, die für einige Elemente noch bessere Nachweisgrenzen liefern, und zwar die Hydrid- und die Kaltdampf-Technik. Bei der Hydrid-Technik wird die angesäuerte Probenlösung in einem Reaktionsgefäß mit Natrium-Borhydrid versetzt. Dieses bildet mit Elementen wie Antimon, Arsen, Selen, Tellur, Wismut oder Zinn ein gasförmiges Hydrid, das dann in eine auf 850–1000 °C geheizte Quarzküvette geleitet wird (siehe Abb. 10). Dort werden die thermisch instabilen Hydride in die Atome dissoziiert und mit AAS gemessen. Die Nachweisgrenzen dieses Verfahrens sind etwa noch einmal eine Zehnerpotenz besser als die der Graphitrohr-Technik. Dazu kommt, dass die Hydrid-Technik recht störarm ist, da hier praktisch nur das interessierende Element in den Strahlengang gelangt, während die Begleitsubstanzen im Reaktionsgefäß zurückbleiben. Verbleibende Einflüsse der Matrix auf die Hydridbildung lassen sich oft durch Verwendung von höheren Säurekonzentrationen oder verschiedener Säuregemis-

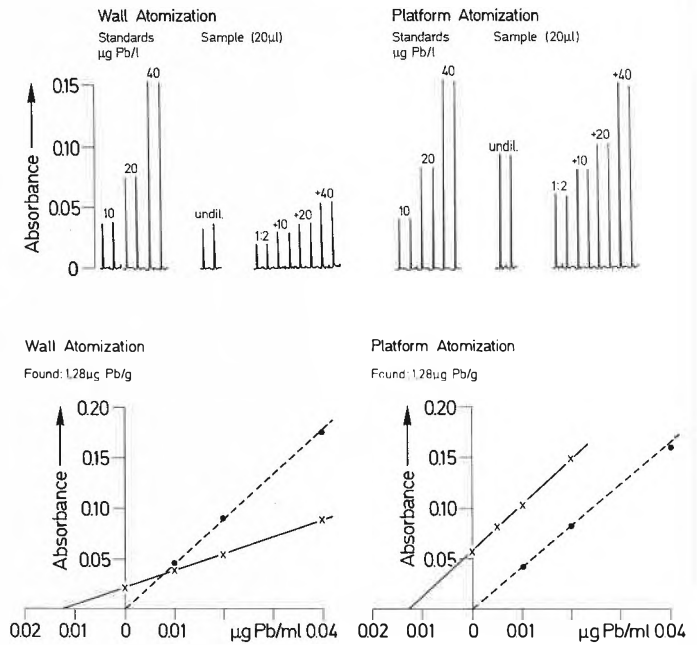


Abb. 9: Bestimmung von Blei in Spinat mit der elektrothermischen AAS in der Graphitrohrküvette. Vergleich zwischen direkter Atomisierung von der Graphitrohrwand und zeitverzögerter Atomisierung von der L'vov Plattform.

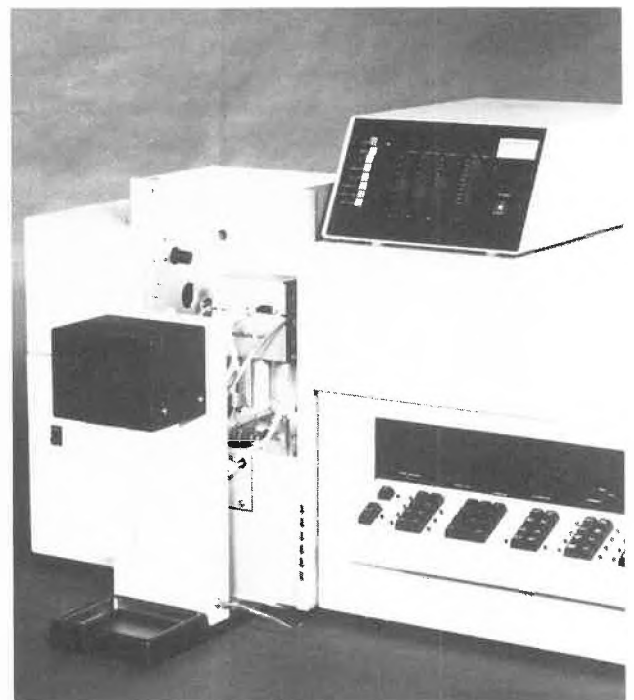


Abb. 10: Quecksilber/Hydrid-System MHS-20 (Perkin-Elmer) zur hochempfindlichen Bestimmung von Quecksilber und den Hydridbildnern Antimon, Arsen, Selen, Tellur, Wismut und Zinn.

sche beseitigen [7]. Abb. 11 zeigt beispielsweise eine Bestimmung von Selen in einem niedrig legierten Stahl, die in einem Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure störungsfrei verläuft.

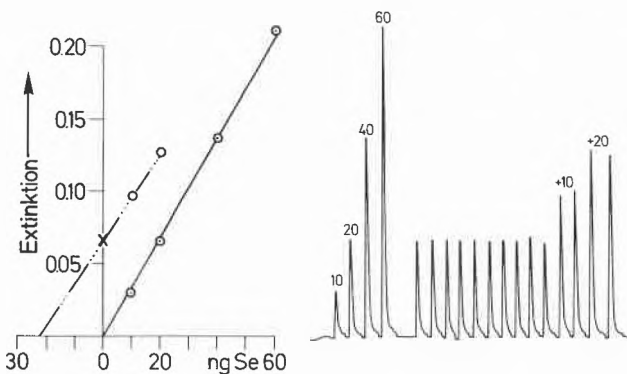


Abb. 11: Bestimmung von Selen in niedrig legiertem Stahl (NBS Nr. 1261) mit der Hydrid-AAS Technik. Probenlösung in 1,5% HCl/1,2% HNO₃.

Spezifiziert: 0,004 ± 0,001 % Se

Gefunden: 0,003 % Se.

Die Kaltdampf-Technik schliesslich ist das mit Abstand empfindlichste und zuverlässigste Verfahren für die Bestimmung von Quecksilber. Hierbei wird die Tatsache ausgenutzt, dass Quecksilber das einzige Metall ist, das bereits bei Zimmertemperatur einen merklichen Dampfdruck besitzt. Ein Quecksilbersalz wird zunächst mit einem Reduktionsmittel wie Zinn(II)-chlorid oder Natrium-Borhydrid zum Metall reduziert, dann mit einem Gasstrom aus der Lösung ausgeblasen und in einer im Strahlengang des AAS-Gerätes montierten Absorptionsküvette gemessen [8]. Falls erforderlich, kann die Empfindlichkeit dieses Verfahrens noch weiter gesteigert werden, indem das verflüchtigte Quecksilber erst auf einer Goldgaze gesammelt wird. Durch rasches Erhitzen wird dann das gesamte gesammelte Quecksilber auf einmal abgegeben und gemessen. Hiermit lassen sich dann noch Gehalte von 0,001 µg Hg/l nachweisen, eine Konzentration, die selbst in den meisten ultrareinen Chemikalien weit überschritten wird (vgl. Abb. 12).

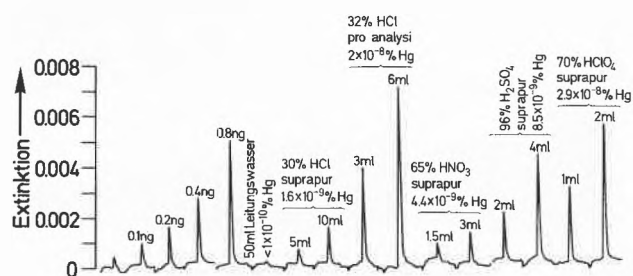


Abb. 12: Bestimmung von Quecksilber in verschiedenen analysereinen und «suprapur» Säuren mit der Amalgam-Methode.

7. Bevorzugte Einsatzgebiete der AAS und der ICP-AES

Aus den bisherigen Betrachtungen ist schon ziemlich klar geworden, dass die Frage «ICP oder AAS» eigentlich nur so beantwortet werden kann, dass beide Techniken ihre bevorzugten Einsatzgebiete haben. Die ICP-AES erweitert sicherlich die Leistungsfähigkeit der Atom-Spektroskopie als analytisches Hilfsmittel ganz erheblich. Die ICP-AES ist aber eindeutig als eine Ergänzung zur Atom-Absorption zu sehen und nicht als eine Alternative, die diese Technik ersetzen oder verdrängen wird.

Die ICP-AES liefert z. B. ganz ausgezeichnete Nachweisgrenzen für eine Reihe von schwer atomisierbaren Elementen wie B, Ta, Ti, U, W etc., die mit der Flammen-AAS nur mit geringer Empfindlichkeit bestimmbar sind. Auch ein Vordringen in das beginnende Vakuum-UV ist mit der ICP-AES relativ leicht möglich, so dass etwa auch die Nichtmetalle Phosphor und Schwefel mit Nachweisgrenzen besser als 1 mg/l messbar sind.

Wie bei anderen Emissionsverfahren liegt eine eindeutige Stärke der ICP-AES in der Multielement-Bestimmung. Die schnellen simultanen Mehrelement-Geräte können wegen ihrer starren Konzeption, die auf ein eng begrenztes Einsatzgebiet ausgerichtet ist, hier nur schwer in den Vergleich aufgenommen werden. Jedoch auch die flexiblen sequentiellen Geräte erlauben eine raschere Multielement-Bestimmung als die AAS, wenn mehr als z. B. 5 bis 10 Elemente pro Probe zu messen sind.

Weiterhin zeigt die ICP-AES aufgrund der hohen Temperaturen und der inerten Umgebung im Plasma nur eine sehr geringe Matrixabhängigkeit. Sowohl Ionisations- als auch chemische Störungen sind äusserst selten, so dass von dieser Seite ein recht problemloses Arbeiten mit komplexen Proben zu erwarten ist.

Auch bei häufig wechselnden Einsatzgebieten wird die Nachweisstärke der ICP-AES erhalten bleiben. Die einzige Störung, die bei der ICP-AES zu erheblichen Schwierigkeiten führen kann, sind die spektralen Interferenzen. Diese können natürlich bei starker wechselnder Probenzusammensetzung den Analytiker vor grössere Probleme stellen, deren Lösung längere Zeit in Anspruch nimmt. Es muss jedoch klar gesagt werden, dass die meisten spektralen Interferenzen entweder durch Ausweichen auf eine andere Wellenlänge umgehbar, oder durch entsprechende Messprogramme korrigierbar sind. Ein kritisch beobachtender Analytiker wird sicher in der Lage sein, spektrale Interferenzen zu erkennen und richtige Ergebnisse zu erzielen.

Wie schon mehrfach erwähnt, zeichnet sich demgegenüber die AAS durch ihre beispiellose Selektivität und Spezifität aus, die sie zu einem recht einfach zu handhabenden spektroskopischen Verfahren machen. Darüber hinaus ist das Preis/Leistungs-Verhältnis so gün-

stigt, dass sich auch für kleine Labors die Anschaffung eines AAS-Gerätes lohnt.

Die Flammen-AAS ist nach wie vor unübertroffen in ihrer Schnelligkeit und Präzision bei der Bestimmung von nur einem oder wenigen Elementen pro Probe und bei hohem Probenanfall. Dies liegt in erster Linie an den ausgezeichneten Eigenschaften des verwendeten Zerstäuber/Brenner-Systems. Bereits 1 bis 2 sec. nach dem Ansaugen der Probe hat sich ein stabiles Signal eingestellt und es genügen Messzeiten von wenigen Sekunden, um eine Präzision von 0,2% oder noch besser zu erzielen.

Zwar reichen die Temperaturen der üblicherweise verwendeten Flammen nicht immer aus, um die eingesprühete Probe vollständig zu atomisieren, doch führt dies nur relativ selten zu ernsthaften Störungen. Eine daraus resultierende Schwierigkeit ist die geringe Empfindlichkeit, mit der z.B. Elemente wie Bor, Tantal, Uran oder Wolfram bestimmt werden können. Weiterhin ist eine zu niedrige Flammentemperatur für das Auftreten von chemischen Interferenzen verantwortlich; diese Störungen sind aber üblicherweise leicht zu beseitigen.

Die besten Nachweisgrenzen für die überwiegende Mehrzahl aller Elemente liefert die elektrothermische Atomisierung mit der Graphitrohr-Technik. Sie ist der ICP-AES meist mehr als eine bis zwei und der Flammen-AAS um zwei bis drei Grössenordnungen überlegen. Die Graphitrohr-AAS ist damit immer dann die Methode der Wahl, wenn wirkliche Spuren- und Ultraspuren-Analytik betrieben werden muss.

Es wurde schon darauf hingewiesen, dass die elektrothermische Atomisierung nicht so störfrei arbeitet wie etwa die Flammen-AAS. Ein Teil der Problematik rührt dabei einfach daher, dass hier in einem Konzentrationsbereich gearbeitet wird, in dem Fehlmessungen durch Adsorption an Gefässwänden oder durch Einschleppung des zu bestimmenden Elements mit den verwendeten Chemikalien erhebliche Ausmasse annehmen können. Darüber hinaus treten häufig mehr oder minder starke Signalunterdrückungen auf, wenn eine Trennung von Matrix und interessierendem Element durch thermische Vorbehandlung nicht gelingt. Es muss dann die Additionsmethode und gegebenenfalls auch eine Matrix-Modifikation eingesetzt werden, um die Störungen zu beseitigen und zu richtigen Ergebnissen zu kommen. Schliesslich müssen auch fast alle Messungen mit einem Untergrundkompensator durchgeführt werden, da sehr häufig unspezifische Lichtverluste die Signale verfälschen. Erweiterte Flexibilität in der Programmierung und eine Atomisierung von der L'vov Plattform haben hier jedoch in letzter Zeit erhebliche Fortschritte in Richtung Störfreiheit gebracht.

Unabhängig von diesen Störmöglichkeiten, die natürlich die erhöhte Aufmerksamkeit der Analytiker erfordern, stellt die Graphitrohr-Technik häufig das einzige Verfahren dar, mit dem eine Bestimmung im Spuren-

und Ultraspuren-Bereich ohne vorherige Anreicherung des interessierenden Elements gemacht werden kann. Darüber hinaus sollte man nicht vergessen, dass auch die Graphitrohr-Technik die Selektivität und Spezifität der AAS auszeichnet, was besonders im Ultraspurenbereich oft von ganz erheblicher Bedeutung ist.

Darüber hinaus dürfte der mit 5 bis 100 μ l äusserst geringe Probenbedarf der elektrothermischen Atomisierung im Graphitrohr immer wieder von Interesse sein, da er zusätzlich die Möglichkeit einer echten Mikroanalyse im Spurenbereich bietet. Schliesslich lassen sich auch feste Proben direkt in das Graphitrohr einbringen und atomisieren, und es gibt eine Anzahl Beispiele, wo z.B. Polymere oder Pflanzenmaterialien erfolgreich nach diesem Verfahren analysiert wurden. Lediglich zwei AAS-Techniken bieten noch bessere Nachweisgrenzen für einige spezielle Elemente als die Graphitrohr-Technik. Es sind dies, wie schon erwähnt, die Hydrid-Technik für As, Bi, Sb, Se, Sn und Te sowie die Kaltdampf-Technik für Hg. Diese Techniken bieten nicht nur die besten Nachweisgrenzen für diese Elemente, sondern gleichzeitig eine deutlich geringere Störanfälligkeit, da hier nicht die ganze Probe, sondern praktisch nur das interessierende Element in den Strahlengang gelangt. Diese Techniken werden daher immer dann zum Einsatz kommen, wenn eines der oben genannten Elemente im Spurenbereich zu bestimmen ist.

8. Fazit

Nachdem jede der beschriebenen Techniken ihre spezifischen Vor- und Nachteile aufweist, wird es sicher möglich sein, für ein bestimmtes, eng begrenztes Anwendungsgebiet das optimale Verfahren auszuwählen. In sehr vielen Labors werden aber die Aufgabenstellungen sowohl bezüglich der zu bestimmenden Elemente als auch der zu untersuchenden Materialien immer wieder wechseln. Hier würde ein Festlegen auf nur eine Analysetechnik eine sehr starke Beschränkung

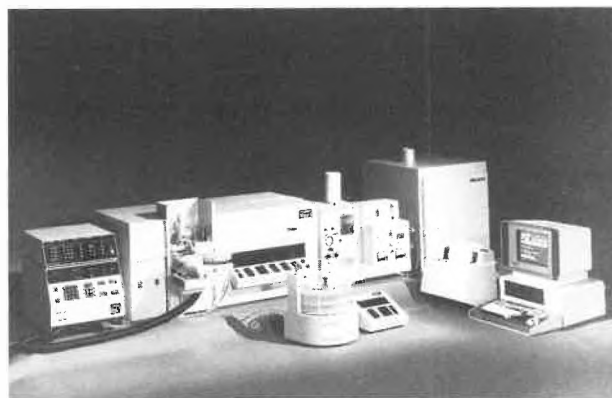


Abb. 13: Das ICP/5000 System zur Atom-Absorption und ICP-Emission (Perkin-Elmer).

Von links: HGA-500 Programmer, Modell 5000 Spektrophotometer mit eingebauter Graphitrohrküvette und Auto-Sampler AS-40, ICP-Fackel und Steuergerät, Drucker, Datenstation mit Bildschirm.

bedeuten, die immer wieder Kompromisse fordern würde.

Das fortschrittliche Labor wird daher alle spektroskopischen Techniken zur Elementanalytik zur Verfügung haben, falls es das Budget erlaubt. Nur unter diesen Bedingungen ist es möglich, sowohl jede Aufgabe mit der geeigneten Technik zu lösen, als auch im Zweifelsfalle eine unabhängige Technik zur Überprüfung der Richtigkeit eines Ergebnisses zur Verfügung zu haben. Kürzlich wurde eine apparativ recht interessante Lösung in dem Perkin-Elmer ICP/5000-System (Abb. 13) vorgestellt. Dieses System gestattet es, alle Techniken, also die ICP-AES ebenso wie die AAS mit der Flamme, Graphitrohr-, Hydrid- und Kaltdampf-Technik, mit einem einzigen Spektrometer durchzuführen. Besonders attraktiv ist dabei, dass die Atomisierungseinrichtungen für die AAS wahlweise im Probenraum des Gerätes eingebaut werden können, während die Plasma-Fackel für die ICP-AES rechts neben dem Gerät montiert ist. Es kann damit z. B. die Graphitrohrküvette permanent im Probenraum verbleiben, während eine Probe mit ICP-AES untersucht wird. Um zwischen AAS und Emission umzuschalten, muss lediglich ein Schalter betätigt werden, der einen Spiegel in den bzw. aus dem Strahlengang klappt und damit verschiedene Messwege öffnet.

Die Antwort auf die Frage «ICP oder AAS» heisst also sicher: ICP und AAS, zumindest bei stärker wechselnder Aufgabenstellung. Und eine interessante apparative Lösung für dieses Problem ist die Kombination der beiden Verfahren in einem einzigen Grundgerät.

Zusammenfassung

Die ICP-Atom-Emission und die AAS mit der Flamme, der Graphitrohr-, Hydrid- und Kaltdampf-Technik als Atomisierungsmittel haben jeweils ihre bevorzugten Einsatzgebiete. Während die ICP-AES sich besonders zur Bestimmung schwer atomisierbarer Elemente und die Multielement-Analyse eignet, bietet die Flammen-AAS den Vorteil der einfachen, raschen und präzisen Bestimmung weniger Elemente pro Probe. Die Graphitrohr-, Hydrid- und Kaltdampf-Technik bieten nach wie vor die besten Nachweisgrenzen für die grosse Mehrzahl aller Elemente und eignen sich daher besonders für die echte Spurenanalyse. Die AAS zeichnet sich weiter durch ihre unerreichte Selektivität und Spezifität aus, während die ICP-AES ein leichteres Vordringen ins Vakuum-UV und damit die Bestimmung von Elementen wie Phosphor oder Schwefel gestattet. Die ICP-AES kann daher als echte Ergänzung der AAS-Techniken und damit als eine wichtige Erweiterung der Atom-Spektroskopie betrachtet werden.

Dr. B. Welz, Bodenseewerk der Perkin-Elmer & Co. GmbH, Postfach 1120, D-7770 Überlingen

Literatur

- 1 B. Bogdajn: Labor-Praxis 3 (1979) 42.
- 2 A. Walsh: Spectrochim. Acta 7 (1955) 108.
- 3 B. Welz: Atom-Absorptions-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim, 2. Auflage, 1975.
- 4 G. Wallace und R. D. Ediger: 6. FACSS Meeting, Philadelphia, Pa. (1979).
- 5 R. D. Ediger, G. Peterson and J. D. Kerber: Atomic Absorpt. Newslett. 13 (1974) 61.
- 6 R. D. Ediger: Atomic Absorpt. Newslett. 14 (1975) 127.
- 7 B. Welz, Z. Grobowski und M. Melcher: Angew. Atom-Absorpt. 17E (1979).
- 8 W. R. Hatch und W. L. Ott: Anal. Chem. 40 (1968) 2085.
- 9 B. V. L'vov, L. A. Pelieva and A. I. Sharnopolskii: Zh. Prikl. Spektrosk., 27, (1977) 395.



Dr. Bernhard Welz

ist Produktmanager für Atom-Spektroskopie und seit 1967 beim Bodenseewerk Perkin-Elmer in Überlingen beschäftigt. Er hat besonders die Entwicklung der Graphitrohrföfen-Atom-Absorption gefördert und beeinflusst und mit dieser Technik auch selbst jahrelang analytisch gearbeitet. In letzter Zeit beschäftigt er sich verstärkt auch mit der Hydrid-AAS-Technik und deren Entwicklung zu einer störarmen Analysenmethode. Dazu gesellt sich nun auch noch die ICP-Atom-Emissions-Spektroskopie als neues, stark expansives Verfahren

B. Welz ist in Augsburg/Bayern geboren, studierte in München Chemie und promovierte in Stuttgart am Institut für anorganische Chemie.

Er hat die einzige deutschsprachige Monographie über Atom-Absorptions-Spektroskopie geschrieben, die Ende dieses Jahres in ihrer 3. Auflage erscheinen wird. In seiner Freizeit beschäftigt er sich am liebsten mit Langstreckenlauf (bis zur Marathondistanz), Skilanglauf und Fotografieren.



Instrumentation Laboratory

Von Atomabsorption bis Plasmaemission:

IL PLASMA 100

Das erste Multielement-ICP-Emissions-Spektrometer mit freier Wahl der Analyseelemente, der Spektrallinie, der Hintergrundkorrektur, der Beobachtungshöhe usw. Analytische Methoden können auf Magnetbandkassetten gespeichert werden.



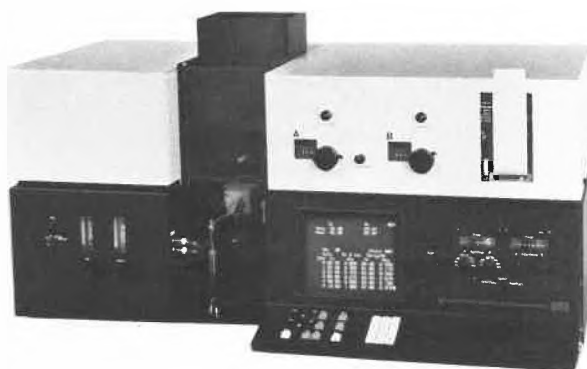
IL PLASMA 100

IL 551 VIDEO I / 451 VIDEO S

Das erste AA-Spektrophotometer mit Bildschirm kann graphisch Eichkurven, Absorptionspeaks, Hintergrundabsorption, Emissionsspektren und weitere wertvolle Informationen anzeigen.

IL 951 VIDEO II

Das erste Zweikanal-Zweistrahl-AA-Spektrometer mit Bildschirm und Mikrocomputer. Das IL 951 misst zwei Elemente gleichzeitig. Es verbessert die Genauigkeit mit der Methode des internen Standards.



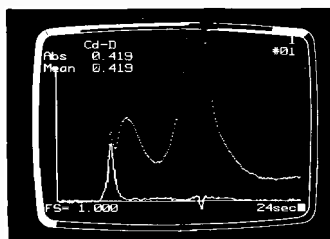
IL 951 VIDEO II

IL 655 CTF

Die einzige Graphitrohrküvette die mittels direkter Messung eine Digitalanzeige und Regelung der Temperatur über den ganzen Bereich ermöglicht.

IL 254 FASTAC

Der erste Probenwechsler für Flamme- und Graphitrohrküvette mit 95 Proben. Die neuartige Funktionsweise des IL 254 ermöglicht, die analytische Empfindlichkeit der Küvette nach Bedarf zu verkleinern oder zu vergrößern.



IL 357 / 457

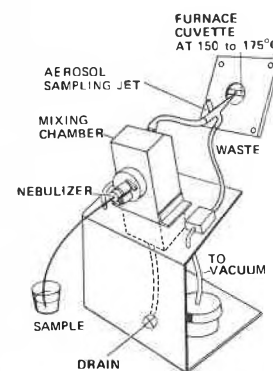
Das einzige AA-Instrument der unteren Preisklasse, das Möglichkeiten wie 5-Standard-Eichung, Statistik, eingebauten alphanumerischen Drucker, wählbare 6-stellige Probennummer und mitlaufenden Mittelwert bietet.

UV-Sichtbar-Photometrie

IL AA-Instrumente sind die einzigen, die sich als echte Zweistrahl-UV-Sichtbar-Spektrometer einsetzen lassen. Wellenlängenbereich bis 189 nm, Auto-Null, Konzentrationsanzeige und Kurvenkorrektur erleichtern diese Technik.



IL 655 CTF



IL 254 FASTAC

DR. W. INGOLD AG

CH-8902 Urdorf (ZH), Industriezone Nord, Telefon: 01/734 38 00

Microlab- Klasse

Der neue Microlab M ist ein programmierbarer, mikroprozessorgesteuerter Dilutor/Dispenser mit integriertem Ventil. Er bietet die komfortable Lösung für nahezu alle im klinischen Laboratorium vorkommenden Dosier- und Verdünnungsaufgaben.

Wie die erfolgreiche, mikroprozessorgesteuerte Handpipette, Microlab P von HAMILTON, arbeitet auch der Microlab M genau, schnell und mit höchster Reproduzierbarkeit.

Verlangen Sie ausführliche Informationen dieser HAMILTON-Neuentwicklung oder eine Demonstration in Ihrem Laboratorium. Bei Ihrer HAMILTON-Vertretung oder direkt bei Hamilton Bonaduz AG, CH-7402 Bonaduz, Schweiz.

HAMILTON
Switzerland



Exklusiv vertretung Schweiz

KONTRON
ANALYTIK

8048 Zürich
Belmerstr. Süd 169
Tel. 01 62 92 62

3007 Bern
Eigerplatz 5
Tel. 031 45 99 25

4127 Birsfelden
Hauptstrasse 28
Tel. 061 42 88 66

1052 Le Mont sur Lausanne
Z.I. Buckton A
Tel. 021 33 38 11

Anwendung der GC und der Dampfdruckanalyse in der gerichtlichen Chemie und Kriminaltechnik *

Gottfried Machata

Institut für gerichtliche Medizin, Sensengasse 2, A-1090 Wien

Anlässlich dieser Jubiläumsfeier möchte ich passend zum Anlass meine Ausführungen mit einigen schon historischen Begebenheiten beginnen. Die Dampfdruckanalyse könnte man mit einer organoleptischen Prüfung mit der Nase in bezug setzen. Wir nehmen mit diesem Sinnesorgan Gerüche wahr, deren Art und Intensität wir beurteilen, und wir stellen vergleichende Untersuchungen an. Da alle wahrgenommenen Komponenten mehr oder weniger flüchtig sind, war es naheliegend, die Prüfung nur auf die gasförmigen Bestandteile zu erstrecken, die sich über dem Untersuchungsmaterial ansammeln. Die Möglichkeit dazu bot die Gaschromatographie mit empfindlichen Detektoren. Der Ausdruck «Head Space-Analyse» war geboren und wurde zuerst bei der Prüfung der Bierqualität in Dosen verwendet. Diese Untersuchung erfasste den Gehalt an Sauerstoff in der Dose, der die Geschmacksrichtung des Bieres wesentlich beeinflusst. Diese Technik wurde weiter verwendet, insbesondere bei der Analyse der Aromen von Obst- und Fruchtsäften um einerseits Qualitätsmerkmale festzustellen oder andererseits ein gleichartiges Produkt zu gewährleisten.

Für uns war es naheliegend, diese Idee auch in der toxikologischen Analyse anzuwenden. Das erste Problem, das sich zur Lösung aufdrängte, war die Untersuchung von Blut auf Alkohol. Die direkte Injektion von Blut in den Gaschromatographen brachte die bekannten Nachteile, wie diskontinuierlichen Betrieb, die Notwendigkeit der dauernden Reinigung der Einlassteile und Spritzen, und ausserdem bestand keine Möglichkeit, diesen Vorgang zu automatisieren. Neben der Analyse des Blutes wird zur Erkennung einer Alkoholisierung die Prüfung der Atemluft herangezogen, und diese Methode – eine «Head Space-Analyse» am lebenden Objekt – war der Ausgangspunkt für die Entwicklung des F 40 zur Dampfdruckanalyse: bei relativ gleichförmiger Matrix, kleinem Konzentrationsbereich des Alkohols und der Anwesenheit von nur wenigen flüchtigen Substanzen ergaben sich bei der Durchführung der Analyse sowie bei Berechnung der Werte keine besonderen Schwierigkeiten. Dieses Verfahren wurde vier Jahre gründlich manuell erprobt und zeigte den Vorteil gegenüber anderen Verfahren, besonders hinsichtlich der Spezifität und der gleichzeitigen Nachweisbarkeit anderer medizinisch und forensisch interessanter Stoffe in einem Arbeitsgang.

Seit Beginn der 60er Jahre wurde diese Analyse bei uns routinemässig durchgeführt. Der Zeitaufwand war jedoch noch immer zu gross. Durch engen wissenschaftlichen Kontakt mit der Firma Perkin-Elmer traten wir dem Problem der Automatisierung näher, das prinzipiell löslich schien. Schon innerhalb eines Jahres konnte ein Versuchsgerät für einen gemischt manuell-mechanischen Betrieb hergestellt werden. In einem weiteren Jahr kam schon ein Prototyp und wenig später das Gerät mit der Seriennummer 1 an das Institut (1968), das noch heute seinen Dienst tut.

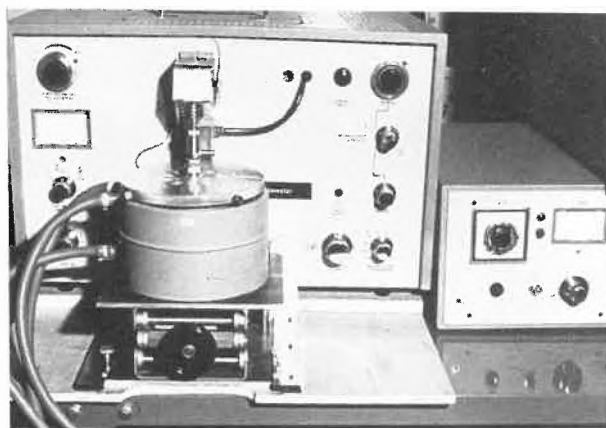


Abb. 1: Prototyp eines manuell zu bedienenden Vorläufergerätes zum F40.

Hinsichtlich der Konzeption des Gerätes wurde darauf Rücksicht genommen, dass alle flüchtigen Bestandteile mit entsprechenden Detektoren nachgewiesen werden konnten, was auch in der Praxis der vielfältigen Anwendungen zum Ausdruck kommt. Diese Flexibilität in der Anwendung wurde durch die Nachfolgegeräte F 42 und F 45 noch erweitert, ohne dass dabei das Prinzip oder das Grundkonzept verändert wurde.

Vor der Serienfertigung des Gerätes hatten wir lange Beratungen, wie lange rein wissenschaftlich diese Methode den Innovationsvorsprung halten könnte. Aus den damaligen Veröffentlichungen und den gegebenen analytischen Möglichkeiten sowie Trends leitete ich einen Vorsprung von mindestens fünf Jahren ab; dieser prognostizierte Zeitraum war für den Entschluss zur Serienfertigung des Gerätes entscheidend und die Grundlage für die Produktion von zehn Stück F 40 pro Jahr. In fünf Jahren sollten 50 Geräte abgesetzt werden. Heute, 15 Jahre danach, müsste ich wieder sagen, dass in absehbarer Zeit, also etwa innerhalb der nächsten fünf Jahre kein analytisches Verfahren in der

* Vorgetragen am Symposium «25 Jahre Perkin-Elmer in der Schweiz». Basel, Hotel International, 6. 6. 1980.

Lage sein wird, diese Methode oder dieses Gerät zu ersetzen.

Die Möglichkeiten der Dampfdruckanalyse innerhalb der gerichtlichen Chemie und Kriminaltechnik sind sehr vielfältig. Neben der Bestimmung der Blutalkoholkonzentration umfassen die praktisch durchgeführten Verfahren Anwendungsbereiche in der Medizin, der Biochemie, der Arbeitsmedizin und der Kriminaltechnik. Als Beispiele seien angeführt der Nachweis von Aceton bei Diabetikern, Stoffwechselfvorgänge beim Alkoholabbau, Kohlenoxidbestimmung, Blausäurenachweis im Blut bei Bränden, Lösungsmittelnachweis zur Ermittlung schädlicher Konzentrationen am Arbeitsplatz, Nachweis von brennbaren Substanzen bei Brandstiftung u. a. m.

In diesem Referat sollte die geschichtliche Entwicklung der Dampfdruckanalyse und eine knappe Zusammenfassung der Anwendung auf dem Gebiet der gerichtlichen Chemie und Kriminaltechnik gebracht werden. Es sollte den Einsatz naturwissenschaftlicher Methoden im Dienst der Rechtspflege zeigen, da diese Aufgabe für den unabhängigen Wissenschaftler einen wesentlichen Beitrag zur Wahrheitsfindung für Legislative und Exekutive liefert.

Prof. Dr. Gottfried Machata, Institut für gerichtliche Medizin, Chemische Abteilung, Sensengasse 2, A-1090 Wien.



Gottfried Machata

Dr. phil. seit 1951, Universität Wien, Hauptstudium Chemie, Dissertation am Institut für gerichtliche Medizin; nach drei Jahren Tätigkeit in der pharmazeutischen Industrie seit 1955 Leiter des chemischen Laboratoriums des Institutes für gerichtliche Medizin. Habilitiert 1962, seit 1968 Professor.

Wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiet der forensischen Toxikologie und der naturwissenschaftlichen Kriminaltechnik. 110 Publikationen in Zeitschriften und Buchbeiträgen.

Theodor Körner-Preis 1961. Fritz Pregl-Preis 1979 der Österreichischen Akademie der Wissenschaften. Widmark Award der Internationalen Gesellschaft für Drogen, Alkohol und Verkehrssicherheit 1980.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Der Schweizerische Chemiker-Verband organisiert am 21./22. Mai 1981 in Interlaken das

7. Internationale Macromoleculare Symposium

Leitung: Prof. Dr. H. Batzer (Basel)

Thema: Neue polymere Werkstoffe
Synthese und Eigenschaften

1a. Neue Monomere:

R. Schulz (Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz): Einige neue Monomere und Polymere

S. Cesca (Assoreni, Laboratori Ricerche Polimeri, Milano): Cationic Copolymerization of Isobutene with Trienes Containing a Conjugated Double Bond System.

F. J. Carriere (Lab. Physicochim. Struc. Macro., Paris): Synthèse de poly- β -esters et de poly- β -amides optiquement actifs.

1b. Neue Syntheseverfahren:

G. Wegner (Inst. für makromolekulare Chemie der Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg i. Br.): Einige neuere Syntheseverfahren zur Erzeugung übermolekularer Strukturen und Ordnungszustände von Makromolekülen

K. Dings (Bayer AG, Leverkusen): Synthese von Hoch-cis-Polybutadien mit neuen Ziegler-Katalysatoren

J. B. Rose (ICI, Plastic Div., Welwyn Garden City): Synthesis and Properties of Polyaryletherketones.

1c. Physikalische Verfahren:

H. Cherdron (Hoechst AG, Frankfurt): Physikalische Möglichkeiten zur Herstellung von neuen polymeren Werkstoffen

R. Landel (Jet Propulsion Lab., California Inst. of Technology, Pasadena): Matrix Polymers, New Materials—Old Problems and Old Materials—New Problems

2a. Anforderungen an neue Werkstoffe:

D. W. van Krevelen (Arnhem): Requirements of New Material for Heavy Service Conditions

Ch. Rüegg (Ciba-Geigy, Basel): Kardanwellen in Kohlefaserkunststoff- und Hybridbauweise

2b. Neue Charakterisierungsmethoden:

G. Riess (Lab. de Chimie Macromoléculaire, Mulhouse): Nouvelle méthodes de caractérisation de copolymères et de systèmes polyphasés

M. Dettenmeier und *H. H. Kausch* (Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne): Die Diffusion von Kettenmolekülen an polymeren Grenzflächen

2c. Technologische und Physikalische Eigenschaften:

G. K. Hoeschele (E. I. Du Pont de Nemours + Co, Wilmington): Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der segmentierten thermoplastischen Elastomere

H. Baur (BASF AG, Leverkusen): Partiiell kristalline Polymere, ein Beispiel für Mehrphasen-Systeme mit voneinander abhängigen Phasen.

Anmeldungsunterlagen sind erhältlich beim Symposiumsekretariat, Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestr. 3, CH-3012 Bern. Tel. 031/65 43 11.

Neue Mitglieder

Balmer Thomas, Stud. Chem. HTL Burgdorf, Bottingenstrasse 145, 3018 Bern

Goldinger Walter, Stud. Chem. HTL Winterthur, Florastrasse 1, 8580 Amriswil

Girsberger Walter, Dr. sc. techn., dipl. Chem.-Ing. ETH, Liebrütstrasse 42-6, 4303 Kaiseraugst

Kramer Hans, Dipl. Chem. ETH, Birsmattstrasse 27, 4106 Therwil

Koch Herbert, Blumensteinstrasse 18, 3012 Bern

Rasetti Vittorio, Dr. sc. nat. ETH, Winterthurerstrasse 32, 8006 Zürich

Syfrig Max, Dipl. Chem. ETH, Doktorand, Almendgüetli 15, 8810 Horgen

Wolfensberger Hans-Heinrich, Dipl. Chemiker HTL, Geisserweg 4, 8306 Brüttisellen

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

Chronik

Geburtstage



**Prof. Peter von Tavel
zum 70. Geburtstag
am 26. März 1981**

Peter von Tavel absolvierte sein Chemiestudium an der Universität Bern. Er war einer der ersten Doktoranden des 1935 nach Bern berufenen Professors *Rudolf Signer*. Aus der Feder des Doktorvaters stammt denn auch eine ausführliche Darstellung und Würdigung des Wirkens von Peter von Tavel, veröffentlicht in *Chimia* (*Chimia* 25 [1971] 101) anlässlich des 60. Geburtstages unseres Jubilars.

Den meisten seiner Kollegen ist Peter von Tavel am besten bekannt und vertraut als Verwalter und später als Direktor des zur Universität Bern gehörigen Theodor-Kocher-Institutes. Mit dieser verantwortungreichen Aufgabe war er 1950 betraut worden. In den folgenden 26 Jahren leitete er das Institut mit viel Geschick, Hingabe und Feingefühl und schuf eine Atmosphäre, in der man sich wohl und heimisch fühlte und die geprägt war durch seine Hilfsbereitschaft und freundschaftliche Zusammenarbeit. Peter von Tavel darf die Dankbarkeit der zahlreichen Kolleginnen und Kollegen in Anspruch nehmen, die für kürzere oder längere Zeit das Gastrecht im Theodor-Kocher-Institut genossen. Die verdienstvollen Bemühungen wurden mit dem 1966 von der Universität Bern ihm verliehenen Theodor-Kocher-Preis gewürdigt. Damit erfuhr nicht nur seine vorbildliche Instituts-

führung Anerkennung, sondern auch seine erfolgreiche Forschungstätigkeit. Diese stand im Zeichen der Fraktionierung komplexer makromolekularer Substanzgemische mit Hilfe der multiplikativen Verteilung zwischen flüssigen Phasen. Mit dieser Methodik wurden in den letzten Jahren besonders bei Mischpolymerisaten hervorragende Trenneffekte erzielt. Die wissenschaftlichen Ergebnisse fanden ihren Ausfluss auch in Vorlesungen über Methoden der makromolekularen Chemie, mit denen er – seit 1968 als a.o. Professor – nicht nur Studenten der organischen Chemie, sondern auch Biochemiker anzusprechen wusste. Auch nach seiner Emeritierung im Frühjahr 1976 blieb Peter von Tavel der Forschung verbunden, indem er seine wissenschaftlichen Untersuchungen bislang weiter pflegte. Daneben ergab sich doch in vermehrtem Masse Zeit, um sich der Betreuung des literarischen Werkes seines Onkels Rudolf von Tavel zu widmen, und die ausgedehnten Wanderungen bleiben nun nicht mehr bloss ein Sonntagsprivileg.

Freunde und Kollegen gratulieren herzlich zum Geburtstag und wünschen noch viele beschauliche Jahre.

Egon Rickli



**Professor Piero Pino
zum 60. Geburtstag
am 9. April 1981**

Am 9. April 1981 begeht *Piero Pino*, Professor für Makromolekulare Chemie an der ETH Zürich, seinen sechzigsten Geburtstag. Geboren in Triest, und in Italien aufgewachsen, studierte er Chemie an der Universität Florenz, wo er auch 1943 promovierte und einige Jahre wissenschaftlich tätig war. 1946 trat er der Gruppe von Prof. *Giulio Natta* am Polytechnikum Mailand bei. An diesem Polytechnikum arbeitete er bis 1956 als Assistent und verbrachte in dieser Zeit einen einjährigen Forschungsaufenthalt bei Prof. *Ruzicka* an der ETH Zürich. Die Jahre in Mailand sind durch eine sehr intensive und fruchtbare Forschungstätigkeit gekennzeichnet, und sind für den späteren Verlauf seines beruflichen Lebens entscheidend gewesen. Besonders erwähnenswert sind die Untersuchungen, die er in enger Zusammenarbeit mit Prof. *Natta* durchführte, und die zur Entdeckung der stereospezifischen Polymerisation von α -Olefinen führten – eine Entdeckung, die durch ihre theoretische und praktische Bedeutung völlig neue Perspektiven für die Makromolekulare Chemie eröffnete. Für diese Entdeckung wurde Prof. *Natta* wenige Jahre später mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. 1956 erhielt *Piero Pino* den Ruf als Professor für Industrielle Organische Chemie an die Universität Pisa. Die Strukturen des Chemie-Instituts in Pisa waren damals veraltet, und den jungen Leuten fehlten am Ende ihres Chemie-Studiums die Möglichkeiten und die Motivation für eine sinnvolle wissenschaftliche Betätigung. Diese Schwierigkeiten konnte *Piero Pino* dank seines unermüdelichen Einsatzes und seiner Begeisterung bewältigen. So war es ihm möglich, in kurzer Zeit ein Team von jungen Mitarbeitern heranzubilden, das unter seiner Leitung ein hohes, international anerkanntes, wissenschaftliches Niveau erlangte. 1968 wurde *Piero Pino* als ordentlicher Professor für Makromolekulare Chemie an die ETH Zürich berufen. Eines seiner Hauptanliegen war die makromolekulare Chemie an der ETH mit einem dieser berühmten Hochschule würdigen Niveau zu vertreten. Um Lehre und Forschung auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie auszubauen, konzipierte er den Bereich Makromolekulare Wissenschaften mit drei Richtungen: Synthetische makromolekulare

Chemie, mit Schwerpunkt Synthese von neuen Polymeren und Untersuchung von Polymerisationsmechanismen, Biopolymere, mit Schwerpunkt Eigenschaften und Anwendungen von natürlichen Polymeren, und Polymerphysik, mit Schwerpunkt Kunststofftechnologie. Dieser Ausbau wurde 1972 mit der Berufung von Prof. *P. L. Luisi* für die Richtung Biopolymere, und 1974 mit der Berufung von Prof. *J. Meissner* für die Richtung Polymerphysik vorangetrieben. Als Autor von mehr als 200 Publikationen und zahlreichen Patenten ist *Piero Pino* eine international anerkannte Persönlichkeit. Durch seine Forschungen auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie hat er grosse Fortschritte bei der Aufklärung des Mechanismus der stereospezifischen Polymerisation und der Konformationseigenschaften von Vinylpolymeren in Lösung bewirkt. Ausserdem hat *Piero Pino* auch wesentliche Beiträge zur Forschung auf dem Gebiet der homogenen Katalyse und der asymmetrischen, katalytischen Synthese geleistet. Da viele Themen seiner Forschung von Interesse für die Industrie sind, hat er enge Kontakte mit der Industrie gepflegt und ist aus diesem Grund mit den industriellen Aspekten bestens vertraut. Diese Erfahrungen kommen besonders deutlich bei seinen Vorlesungen zur Geltung, die er sehr abwechslungsreich, interessant und anregend gestaltet.

Da er von seinen vielseitigen Aufgaben in den Bereichen der Lehre, der Forschung und der fachlichen Beratung sehr stark beansprucht wird, kann der Mitarbeiter manchmal schwer von ihm ein anderes Bild erhalten, als das des Professors und engagierten Wissenschaftlers. Wer ihn aber näher kennt, weiss, dass hinter diesem beruflichen Bilde ein Mensch steht, der voller Humor und Verständnis für die Schwächen des Menschen ist. Er verlangt von seinen Mitarbeitern oft sehr viel und manche erkennen erst später, dass es zu ihrem eigenen Vorteil war. Viele seiner früheren Mitarbeiter verdanken es seiner Schule und seiner Prägung, dass sie führende Positionen an Hochschulen oder in der Industrie erreicht haben.

Gian Paolo Lorenzi

Ehrungen

Werder-Medaille

Nach 14 Jahren Unterbruch wurde die Werder-Medaille kürzlich gleich an zwei Lebensmittelchemiker verliehen.

Charles Berner, ehemaliger Kantonschemiker von Genf, erhielt die Auszeichnung für seine Forschungsarbeiten besonders auf dem Gebiet der Aroma-Stoffe.

Karl Zürcher, Chemiker bei der COOP in Basel, erhielt die Medaille für die Entwicklung vielseitiger Verfahren und Methoden der Lebensmittelanalytik.

Bei der Werder-Medaille handelt es sich um einen im Jahr 1944 von verschiedenen Organisationen der schweizerischen Lebensmittelindustrie und des Lebensmittelhandels sowie vom Kantonschemikerverband zu Ehren des langjährigen, verdienten Chefs der Abteilung Lebensmittelkontrolle beim Bund, Prof. *J. Werder*, geschaffenen Preis. Dieser wird an Persönlichkeiten, die sich auf dem Gebiete der Lebensmittelchemie ausgezeichnet oder die in anderer Weise grosse Verdienste um die Kontrolle, Gesetzgebung oder Technologie der Lebensmittel erworben haben, erteilt.

Otto-Wallach-Plakette

Der Vorstand der Gesellschaft Deutscher Chemiker verlieh die Otto-Wallach-Plakette Dr. *Günther Ohloff*, Genf. Diese Plakette wurde zu Ehren Otto Wallachs (1847–1931, Nobelpreis für Chemie 1910) und zur Auszeichnung wichtiger Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der organischen Chemie und insbesondere der Naturstoffchemie geschaffen. Dr. *Ohloff* ist bekannt für seine zahlreichen Beiträge zur Chemie natürlicher und synthetischer Riechstoffe. Er ist Direktor der Forschungsdivision der Firma Firmenich S.A. in Genf.

Werner-Preis

Der Vorstand der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft hat den Werner-Preis mit Medaille für 1981 zwei jüngeren in der Schweiz tätigen Forschern verliehen. Die öffentliche Übergabe der Preise erfolgt an der Frühjahrsversammlung der Schweiz. Chemischen Gesellschaft am 20. März 1981 in Fribourg.



Dr. *Andrea T. Vasella* (geb. 1947), Assistenzprofessor am Institut für Organische Chemie der Universität Fribourg (Schweiz) erhält den Werner-Preis mit Medaille «für die Erarbeitung neuer Wege, die chiralen Gegebenheiten und elektronischen Eigenschaften der Zucker für die organische Synthese nutzbar zu machen».



Dr. *Albert Fischli* (geb. 1940), Professor, Hoffmann-La Roche & Co. AG., Basel, erhält den Werner-Preis mit Medaille in Würdigung seiner «wesentlichen Beiträge zur stereo- und enantioselektiven Synthese makrocyclischer Ringsysteme und der Erarbeitung präparativ wertvoller und mechanistisch interessanter Cob(I) alamin-katalysierter reduktiver Prozesse».

Veranstaltungen**Inland**

Basler Chemische Gesellschaft, 9. April 1981: Prof. Dr. *A.G. Sykes* (University of Newcastle upon Tyne), Metalloproteins in Electron Transport. How are Electrons transferred. (Um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Institutes für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel.)

Tagung der Schweizer Sektion der European Photochemistry Association (EPA-CH)

24. April 1981, 10.00 Uhr bis 16.45 Uhr, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Ecublens.
9 Vorträge sind angekündigt. Nichtmitglieder können Programm und Anmeldeformular beziehen bei:
PD Dr. *A.M. Braun*, Institut de chimie physique, EPFL, Ecublens, 1015 Lausanne.

Macromolecules Today

25. Mai 1981, ETH-Zürich
Unter diesem Titel veranstalten das Technisch-Chemische Laboratorium der ETH, Sektion Makromolekulare Wissenschaften, das Laboratorium für Biochemie, das Institut für Molekularbiologie und Biophysik und das Laboratorium für Organische Chemie ein eintägiges Symposium anlässlich des 100. Geburtstags von Hermann Staudinger. Von 1912 bis 1926 wirkte *Hermann Staudinger* als Professor für organische Chemie an der ETH, wo er um 1920 die grundlegenden Konzepte der makromolekularen Chemie entwickelte.
Als Gastreferenten sprechen Prof. *P.G. de Gennes*, Paris, Prof.

P.J. Flory, Stanford, U.S.A., Prof. *M. Goodman*, San Diego, U.S.A. und Prof. *G. Wegner*, Freiburg i. Br. über die Bedeutung makromolekularer Stoffe aus heutiger Sicht.
Anmeldeformulare für diese Tagung sind erhältlich beim Sekretariat Prof. *P. Pino*, Technisch-Chemisches Laboratorium, ETH-Zentrum, Universitätstrasse 6, 8092 Zürich.

Ausland**4. Internationale Konferenz über Elektrophotographie**

15.–18. November 1981 Washington, DC
Vortragsanmeldungen an Herrn Dr. Samuel, Ing., Manager Xerographie Technology, Xerox Corporation, Webster Research Center, Xerox Square W 114, Rochester, N.Y. 14644, USA

Second European Congress of Biotechnology

5th to 10th April 1981 Eastbourne, England
ECB2 Secretariat
c/o Society of Chemical Industry
14 Belgrave Square
London SW1X 8PS
England

Internal Symposium on Chemical Engineering Education

16, 17, 18 September 1981 Imperial College, London, England
The address of the Symposium Secretariat is:
E.F.C.E. Education Symposium
The Institution of Chemical Engineers
12, Gayfere Street, Westminster
London SW1P 3 HP, England

Minderung von Geruchsstoffemissionen

Unter diesem Thema veranstaltet die VDI-Kommission Reinhaltung der Luft am 13. und 14. Mai 1981 ein Kolloquium in Wiesbaden, das sich mit Gerüchen aus undefinierten Substanzgemischen befasst.

Schwerpunkte sind:

- Entstehung, Chemie, Erfassung und die Bewertung von Gerüchen
- Anlagen und Einrichtungen für die Entsorgung
- Herstellung und Verarbeitung von Naturstoffen
- industrielle Verarbeitung

Auskünfte erteilt die VDI-Kommission Reinhaltung der Luft, Postfach 1139, D-4000 Düsseldorf 1.

ESOC II: 2nd European Symposium on Organic Chemistry

Stresa June 1–5, 1981
The Symposium will be held in the Congress Hall at Stresa (Novara), a lovely resort town on Lago Maggiore which is on the main railway line from Milano to the Simplon Pass (87 Km from Milano).

Scientific Programme

The Symposium will comprise 7 general lectures, 14–16 section invited papers, shorter contributed papers and poster sessions on the following areas:

1. Synthetic Organic Chemistry.
2. Physical and Theoretical Organic Chemistry.
3. Bio-organic Chemistry and Natural Products.

The Distinguished scientists have accepted to present a lecture: The 2nd Circular will also contain instructions on presentation of papers, the hotel reservation card and the final registration form (both to be returned within April 1981).

reservation card and the final registration form (both to be returned within April 1981).

Organized by: Società Chimica Italiana – Divisione di Chimica Organica

Sponsored by the: Federation of European Chemical Societies (32nd event of the FECS)

Correspondence

All correspondence concerning the Symposium should be sent to: Prof. Giorgio Modena, Istituto di Chimica Organica, Via Marzolo, 1, I-35100 Padova (Italy).

Buchbesprechungen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Se-Selen. Ergänzungsband. Teil A: Das Element. 1980. 49 figs., XVI + 252 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Geb. DM 613,-.

Im Anschluss an die Behandlung der Technologie von Selen ist Band A2 den atomaren und strukturellen Eigenschaften dieses Elementes gewidmet. Atomgewicht, Isotopenhäufigkeit, radioaktiver Zerfall der Nuklide ^{76}Se - ^{80}Se sind die wichtigsten Stichworte der zwei ersten Kapitel. Anschliessend sind die spektroskopischen Daten über Atom und Atom-Ionen zusammengestellt, gefolgt von einem kurzen Abschnitt über Moleküle und Molekülonen. Im umfangreichsten Kapitel werden die kristallographischen Eigenschaften behandelt, beginnend mit einer Übersicht über die reichlich komplexe Polymorphie von Selen. In ausführlicher Weise wird über Kristallisation, Wachstumsformen und externe Einflüsse auf die Kristallisation berichtet. Weitere Abschnitte des Hauptkapitels beschäftigen sich mit dünnen Schichten, der Beschreibung der Kristallstrukturen, dem glasigen Selen und der Schmelze. Der Band, der mit einer kurzen Behandlung der Gitterschwingungen schliesst, erfasst die Originalliteratur bis Ende 1978.

A. Ludi

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Aufl. B-Boron Compounds, 1st Suppl. Vol.2: Boron and Nitrogen, Halogens. 1980. 20 ills., 349 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Geb. DM 798,-.

Die zwanzig Bände «Borverbindungen» des Ergänzungswerks werden durch drei Ergänzungsbände auf den Literaturstand von 1977 gebracht. Der vorliegende zweite Band schliesst an den vor wenigen Monaten erschienenen ersten Band an. Mehr als die Hälfte des Bandes ist dem System Bor-Stickstoff gewidmet, die restlichen Kapitel den Bor-Halogen Systemen und den Organylhaloboranen. Die Verbindungen sind nach dem traditionellen Gmelin Prinzip geordnet. Die Karborane sollen, laut Vorwort, umfassend im dritten Ergänzungsband beschrieben werden. Die vier Kapitel Bor-Fluor, Bor-Chlor, Bor-Brom und Bor-Jod sind in englischer Sprache verfasst. Nützlich und notwendig sind die Querverweise zu andern korrespondierenden Gmelinstellen am Anfang jedes Kapitels.

H. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Editor: Adolf Slawisch. Au – Organogold Compounds.

1980. 55 ills., XIV + 351 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. DM 789,-.

Der vorliegende Band befasst sich mit Organogold-Verbindungen, einer Klasse von zum Teil hochinteressanten Stoffen, die vorwiegend in den letzten 10-15 Jahren synthetisiert worden sind. Die Reihenfolge, in der die einzelnen Verbindungen erscheinen, entspricht dem Schema, das im Gmelin Handbuch schon seit einiger Zeit für metallorganische Verbindungen zur Anwendung kommt. Der vorzüglich abgefasste Band profitiert offensichtlich vom Umstand, dass der Verfasser – H. Schmidbauer, TU München – einer der Pioniere des Gebietes ist. Ein Formel- und ein Ligandenregister trägt zur Übersichtlichkeit bei. Die Literatur ist bis Ende 1979 vollständig ausgewertet.

Paul Schindler

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. O – Oxygen. Walter Desalting. Supplement Volume 1. By Anthony A. Delyannis and Eurydike A. Delyannis. 1979, 11 ills., 5 Tab., XIV + 360 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Geb. DM 723,-.

Die nach Erscheinen des Hauptbandes (1974) einsetzende Erdölkrise hat zum Thema «Wasserentsalzung» neue Akzente gesetzt. Die seither erschienenen Arbeiten stehen im Zeichen der Entwicklung von energiesparenden Anlagen, wobei auch die steigenden Preise von Kunststoffen (Membrane) berücksichtigt werden müssen. Der vorliegende Band referiert ca. 4000 Arbeiten, die zwischen 1974 und 1977 entstanden sind. Der Aufbau folgt streng dem Hauptband; in jedem Abschnitt ist auf die entsprechende Stelle im Hauptband verwiesen. Neben den klassischen Verfahren (Destillation, Ionenaustausch, Elektrodialyse, Umkehrosmose, Ausfrieren) werden auch neuere, unkonventionelle Möglichkeiten, wie die Nutzung von Eisbergen, besprochen.

Paul Schindler

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. F – Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente. Teil 7: Aliphatische und aromatische Stickstoff-Verbindungen. Redakteur: Dieter Koschel. 1979. 3 Fig., 14 Tab., XX + 215 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. DM 521,-.

In Fortsetzung der Serie beginnt der vorliegende Band mit der Besprechung der aliphatischen und aromatischen Perfluorhalogenorgano-Verbindungen des Stickstoffs. Das erste Kapitel befasst sich mit NH-Verbindungen (Amine, Amide, Imine), das folgende Kapitel enthält die Aminoxy-, Iminoxy- und Nitroso-derivate. Für die einzelnen Gruppen werden zunächst die Herstellungsverfahren zusammengestellt. Es folgen in Tabellenform die physikalischen Eigenschaften einschliesslich ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren. Abschliessend werden die chemischen Reaktionen zusammengestellt und durch Angaben über Verwendung und Toxizität ergänzt. Die Literatur ist bis 1975 vollständig ausgewertet, wobei in vielen Fällen auch neuere Angaben berücksichtigt wurden.

Paul Schindler

Crystals. Growth, Properties, and Applications

Vol. 3. By H. C. Freyhardt. III-V Semiconductors. 1980. 92 figs., 9 tab. VI + 163 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis cloth DM 72,80.

Der dritte Band dieser Reihe konzentriert sich auf Zuchtprozeduren von Halbleiterverbindungen der Art GaAs, GaP, InAs usw. K.-W. Benz und E. Bausser erläutern im ersten Teil des Buchs die Zuchtmethoden aus metallischer Lösung und erörtern die Vorteile gegenüber den Verfahren aus der Schmelze wie z. B. der Czochralski-Methode. Als «Lösungsmittel» dienen Ga oder In, welche einen Rohkristall in dünner Schicht durchlaufen

(«Travelling Solvent Method»). Hiefür wird ein steiler Temperaturgradient an den Kristall angelegt; hinter der Lösungszone wächst dann das Material auf einem Saatkristall auf. Es kann auch der Kristall bewegt werden, indem man ihn durch eine Heizzone zieht («Travelling Heater Method»). Ferner besprechen die Autoren die unter dem Namen «Solute, Synthesis, Diffusion Method» (SSD) eingeführten Verfahren, wobei in einem Temperaturgradienten befindliches Ga (heisses Ende) mit Phosphor (kaltes Ende) via Gasphase reagiert. Dabei entsteht ein GaP-Kristall, über welchem sich die Ga-Schmelze («Lösung») und ein dünner GaP-Film an der Grenzfläche zur Gasphase befinden. Der Phosphor wird somit über diese letzte nachgeliefert und diffundiert durch die Ga-Schmelze hindurch. – Anschließend folgen epitaktische Zuchtmethoden für die Bildung dünner Schichten auf einem Substrat. Die Autoren erörtern hier ausführlich die Wachstumsmechanismen und -störungen. Wie empfindlich Oberflächen auf Berühren mit einer Pinzette reagieren, zeigt ein eindrückliches Bild auf Seite 36, wo das an der Berührungsstelle drastisch gestörte Wachstum sichtbar gemacht ist. – Im zweiten Buchteil orientieren *K. Gillissen*, *A. J. Marshall* und *J. Hesse* von AEG-Telefunken im einzelnen über die obgenannte SSD-Methode. Einzelheiten für binäre wie ternäre Systeme kommen zur Sprache und ebenso die Eigenschaften der so gezüchteten Verbindungen. Im dritten und längsten Teil verbreitet sich *K. Ploog* über epitaktisches Wachstum mittels Molekülstrahl auf einem Substrat («Molecular Beam Epitaxy»; MBE). Diese elegante Methode erlaubt, ohne Unterbruch des Vakuums wechselweise oder auch gleichzeitig Ga, As, Al und Dotier-Elemente auf ein Substrat aufzubringen. Die beschriebene Zuchtapparatur enthält auch gleich Vorrichtungen für die Analyse der Gasphase und die Untersuchung der festen Oberfläche: Elektronenstrahlquelle für streifende Beugung, Auger-Analysator und Quadrupol-Massenspektrometer (das letzte für Sekundärionen-Massenspektroskopie SIMS). Der Autor kann daher sehr ausführlich belegen, was auf der Oberfläche während des Wachstums passiert. Anwendungen für Technologie und Forschung werden abschliessend besprochen. – Auch Band 3 der Reihe legt ein reichhaltiges Material vor und kann empfohlen werden. *R. Giovanoli*

Reactivity and Structure. Vol. 12: Light Absorption of Organic Colorants

by *J. Fabian* and *H. Hartmann*. 1980. 76 figs., 48 tab. XIII + 245 pages. Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis gebunden DM 148,80.

Der Untertitel dieser Monographien-Reihe lautet «Concepts in Organic Chemistry», was auf diesen Band angewendet dann «Theoretical Treatment and Empirical Rules» heisst. Die ersten vier Kapitel beinhalten eine Aufzählung von phänomenologischen, spektroskopischen und MO-theoretischen Konzepten mit Erörterung ihrer Wechselbeziehungen. Den Theoretikern wird hier der methodische Rahmen aufgezeigt, innerhalb dessen die Autoren sich bewegen. Die Praktiker, Organiker und Farbenchemiker, an die sich das Buch in erster Linie wendet, profitieren von diesen ersten 19 Seiten kaum, es sei denn, sie haben einige Semester MO-Theorie hinter sich. Hier, wie im ganzen Buch übrigens, dominiert «Review» über «Didaktik». Eine neue Klassifizierung der Farbstoffe folgt im fünften Kapitel, die aber nicht geeignet ist, den, in den folgenden Teilen des Buches dargebotenen Stoff zu gliedern. Die weiteren Kapitel heissen dann, ganz klassisch: Polyene Dyes, Azo Dyes, Carboximide, Nitro and Quinacridone Dyes, Quinoid Dyes, Indigoid Dyes und so fort. Jedem Kapitel werden zunächst die theoretischen Eigenschaften des jeweiligen Grundchromophors vorangestellt, gefolgt von der Behandlung des empirischen Materials, das z.T. sehr umfangreich tabellarisch dokumentiert ist und somit eine wahre Fundgrube für den Praktiker und eine Quelle der Anregung für den Theoretiker darstellt. Die wichtigsten Chromophorsysteme werden relativ ausführlich behandelt. Die Fülle der Materie, über 1000 Zitate auf 214 Seiten Text, macht es aber verständlich, dass

die Autoren in manchen Bereichen über eine reine Katalogisierung kaum hinauskommen.

Man hätte dem Buch eine bessere Übersetzung, weniger Druckfehler und vor allem keine Verwechslungen bei Literaturhinweisen und Formelangaben gewünscht. So bezieht sich z.B. die Referenz 344 nicht auf NMR-Studien, wie im Text (S.181) angegeben, sondern auf UV-Messungen. In Tabelle *XII.11* (S.181) steht R_3 für ein Pyrylium-Fragment, während die zugeordnete Literatur von Pyridinderivaten spricht. In den Tabellen *VII.8* und *VII.11* sind die angegebenen chemischen Strukturen unzutreffend. Die Beispiele liessen sich beliebig vermehren.

Alles in allem entspricht das Buch einem dringenden Bedürfnis und wird in seiner Art viel zitiert werden.

J. Kelemen

Industrielle Mikrobiologie

Von *H.-J. Rehm*. 2., völlig neu bearbeitete Auflage. XX + 718 Seiten, 215 Abb., 89 Tab. 1980. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York, DM 198,-.

Die 2. Auflage der «Industriellen Mikrobiologie» ist nicht nur hinsichtlich der Anwendbarkeit der Mikroben auf den neuesten Stand gebracht, sondern entsprechend der schnellen Entwicklung der Biotechnologie in entscheidenden Aspekten umgestaltet worden. Die zentralen Aspekte der Verfahrenstechnik (Reaktoren, Prozesskontrolle und -führung), Reaktionskinetik und Aufarbeitung sind in den Band aufgenommen worden. Der eigentlichen Verfahrensbeschreibung wird in verschiedenen Kapiteln ein breiter Raum eingeräumt. Neben den klassischen Bioprozessen sind – was ebenso für die neueren Entwicklungen der Biotechnologie typisch ist – die erst in den letzten Jahren besonders aktuell gewordenen Gebiete der pflanzlichen und tierischen Zellkultur, der Abfallverwertung inkl. Methanherstellung und der unerwünschten Materialzerstörung aufgenommen worden. Sogar den Interferonen ist bereits eine Seite gewidmet. Tatsächlich ist in diesem knapp gefassten Kompendium alles enthalten, was mit der Anwendung von Mikroben irgendwie verbunden ist.

Das Buch ist daher als Orientierungshilfe für alle Bereiche der Mikrobenverwendung ausserordentlich wichtig und wird deshalb seinen Platz überall dort finden, wo über Forschung, Forschungsförderung, industrielle Verwendung von Mikroben gesprochen wird.

Die vorliegende Neuausgabe ist gegenwärtig wohl die umfassendste Darstellung der Anwendung lebender Zellen in der Technik.

A. Fiechter

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher

(Keine Besprechung)

ION-Selective Electrodes in Analytical Chemistry. Volume 2.

By *Henry Freiser*.

Plenum Publishing Corporation New York

Advances in Physical Organic Chemistry. Vol. 17.

By *V. Gold* + *D. Bethell*.

Academic Press Inc. London

The Infrared Spectra of Complex Molecules. Volume 2.

By *L. J. Bellamy*.

Chapmann + Hall Ltd. London

Handbook of Experimental Pharmacology. Vol. 54, Part 1:

Adrenergic Activators and Inhibitors.

Editor: *L. Szekeres*.

Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York

Handbook of Experimental Pharmacology, Vol. 54, Part 2:

Adrenergic Activators and Inhibitors.

Editor: *L. Szekeres*.

Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

HPLC-Column Packer

Ein HPLC-Kolonnenpackungsgerät ist eine vollständige Einheit, die ausser einer passenden Druckluftversorgung keine Installationen oder zusätzlichen Anschlüsse erfordert. Das System arbeitet mit einem Maximaldruck von 620 bar (9000 psi), was für



die Packung aller analytischen Kolonnen von 5 mm Innendurchmesser und semipräparativer Kolonnen von 8 mm Innendurchmesser ausreicht. Das Verdichtungsverhältnis von 60:1 ist ideal für die Packung von HPLC-Kolonnen bei einem maximalen Durchfluss von ungefähr 300 ml/min und einem Einspritzvolumen von 2,35 ml. Ein 3-Weg-Lösungsmittelwählventil mit Vorratsbehältern für zwei Lösungsmittel, mobile Phase und Abfluss erlaubt es, die Kolonne ohne Unterbruch von Druck und Durchfluss am Instrument zu packen und zu konditionieren. **Leserdienst 19**

Chemoflex löst Ihre «hochflexiblen Schlauchprobleme»

Die konventionellen Teflon®-Schläuche aus PTFE u. a. sind für manchen Einsatzzweck zu starr; sie knicken bei geringer Biegung. Und doch kommt nur «Teflon®» in Frage – sei es wegen aggressiven Chemikalien oder wegen der hohen Einsatztemperatur.

Der neue transparente Chemoflex-Schlauch aus FEP (Teflon®) gestattet extremste Biegeradien. Bei Innendurchmesser zwischen 6,4 und 50,8 mm liegen die Betriebsdrücke (20°C) zwischen 7 bis 1,4 bar. (Für höhere Drücke ist eine mit Kevlar® umflochtene Sonderausführung erhältlich). Er lässt sich leicht auseinanderziehen oder zusammenpressen (Handorgeleffekt!). Die Anschlüssen sind flach. Die Wellen lassen sich übrigens mit Wärme problemlos flachglätten, sodass aus den Standardlängen (1,2 m/2,4 m) beliebige Stücklängen zugeschnitten und anschlussfertig konfektioniert werden können.

Wichtigste Einsatzgebiete:

- als Leitungsschlauch für korrosive oder lösende Chemikalien in Chemiebetrieben und Laboratorien, Galvanik etc.
- als Gas- und Luftschlauch in Spitälern, Laboratorien etc. (physiologisch einwandfrei)
- als Schutzschlauch für elektrische Leitungen im Instrumenten- und Flugzeugbau. **Leserdienst 20**

Neues und preiswertes AAS mit Bildschirm

Mit dem IL 451 Video S ist die Vielseitigkeit und Leistungsfähigkeit eines Video Operator Interface auch in der Preisklasse der Einstrahl AAS erhältlich.

Die Bedienung erfolgt mit nur 12 Funktionstasten aufgrund von Schritt-für-Schritt Anweisungen auf dem Bildschirm.

Das IL 451 kann bis zu 5 Eichpunkte verarbeiten, die Eichkurve wird graphisch dargestellt. Auf dem Bildschirm können auch «Kochbuch»-Angaben abgerufen oder Absorptionspeaks live beobachtet werden. Der Benutzer entscheidet wieviel oder wie wenig Information er sehen will, analog oder digital.

Das IL 451 Video S basiert auf den erfolgreichen und bewährten Modellen IL 157 und IL 551 Video I. Vertrauen Sie dem Mikroprozessor nicht blindlings, sehen Sie sich ein Video-AAS an! **Leserdienst 21**

Neuer Fraktionensammler LC-100

Der neue Fraktionensammler LC-100 der Firma Buchler Instruments wurde speziell für die Flüssig-Chromatographie und die

Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie entwickelt. Mit einer maximalen Ladekapazität von 100 12-18 mm-Röhrchen, resp. 36 20-28 mm-Röhrchen oder Szintillationsfläschchen, ist dieser Fraktionensammler ausreichend für die meisten Analysen. Eine eingebaute Batterie überbrückt den Betrieb bei Stromausfällen und verhindert damit das Verlieren von kostbaren Fraktionen. Standardmässig ist der LC-100 mit einem Tropfen-Stopp-Ventil ausgerüstet. Die Fraktionen können nach Zeit (0,1 bis 9,9 und 1,0 bis 99 Minuten) oder Tropfen (1 bis 99 und 10 bis 990 Tropfen) gesammelt werden. Für den Gebrauch in der HPLC kann der LC-100 extern angesteuert werden. Der geringe Platzbedarf von ca. 35 x 35 cm ermöglicht es, den Fraktionensammler in einem Kühlschrank unterzubringen. **Leserdienst 22**

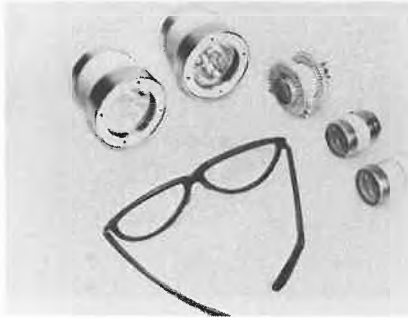
Die neuen Eimac-Xenon-Lampen – Praktisch ohne UV-Strahlung

Die Eimac-Division von Varian hat ihre preisgekrönte Miniatur-Xenonlampen-Serie modifiziert: Die neue Serie, die unter der Bezeichnung VIX-F läuft, weist sozusagen keine UV-Strahlung mehr auf. Diese leistungsstarken Lampen sind in folgenden Stärken erhältlich: 150 W, 300 W, 500 W und 800 W. Die kleinste Version, die VIX-150F, erbringt bei 6000°K Farbtemperatur eine Lichtausbeute von 1500 Lumen und wiegt dabei nur 112 g. Die VIX-800F erbringt eine Ausbeute von 14000 Lumen und wiegt 728 g.

Die Lampen der Basis-Serie VIX strahlen sowohl in den Bereichen des infraroten und sichtbaren wie auch des ultravioletten Lichts. In der F-Serie wird dagegen alle UV-Strahlung mit weniger als 350 nanometer Wellenlänge durch eine dichroitische Schicht auf dem Saphir Fenster weggefiltert; die UV-Strahlung zwischen 350 und 400 nm wird teilweise absorbiert.

Die F-Serie wurde geschaffen, um bessere Ergebnisse in solchen Anwendungsbereichen zu erzielen, in welchen das durch die UV-Strahlung gebildete Ozon unerwünscht ist. Die Lampen enthalten Xenon unter Hochdruck das umschlossen wird von einem Keramik-Metallgehäuse mit Integralreflektor und einem Saphir Fenster.

Der Standardreflektor ist parabolisch und liefert einen hervorragend gebündelten



Die neue Serie der Eimac-Xenonlampen wurde für besondere Verwendungszwecke geschaffen, bei denen die Ultraviolett-Strahlung – oder das Fehlen einer solchen Strahlung – einen entscheidenden Faktor darstellt. Die Lampen mit der glatten Oberfläche bilden die VIX-F-Serie; die Fenster sind mit einer dichtrotrischen Schicht bedampft, welche die UV-Strahlung wegfiltert. Von links nach rechts sehen Sie die Modelle für 800 W, 500 W, 300 W und 150 W. Die mit Kühlrippen versehene Lampe in der Mitte ist die VIX-300 UV.

Lichtstrahl. Die 500 W- und 800 W-Versionen werden zusätzlich auch mit elliptischen Reflektoren angeboten, die das Licht im zweiten Brennpunkt der Ellipse fokussieren. Die F-Nummer der Lampen, VIX 501 und 801, ist 1,33.

Grosse Auswahl an Zubehör

Die Lampen können mit einem Konstantstrom oder einem modulierten Stromversorgungsgerät betrieben werden. Die maximale Oberflächentemperatur beträgt – bei forcierter Luftkühlung – 150°C. Als Lebensdauer werden mehr als 1000 Std. angegeben. Dazu erhältlich sind die passenden Stromversorgungsgeräte aber auch Lampenhaltevorrichtungen mit forcierter Luftkühlung und weiteres optisches Zubehör.

Eine preisgekrönte Lampe

Die originale Kurzbogen-Xenonlampe von Eimac, die 150 × 8 P, wurde 1968 in die Liste der 100 besten technischen Produkte aufgenommen. Sie wird z.B. zur Filmprojektion, in Scheinwerfern, für Spektroskopie und Endoskopie verwendet, die eine kleine, leistungsstarke und leicht zu bedienende Lichtquelle erfordern. Die Lampen werden in der Fabrik vorjustiert, was die Installation und das Auswechseln stark vereinfacht.

Für bestimmte Verwendungszwecke wie zum Beispiel die Spektrophotometrie, wo die Ultraviolettstrahlung sehr erwünscht ist, weil sie chemische Reaktionen auslösen kann, bietet Eimac eine VIX-UV-Serie an.

Leserdienst 23

Neues Raster-Elektronenmikroskop SEM 505 von Philips

Das SEM 505 ist ein neues Hochleistungs-Raster-Elektronenmikroskop, welches sich durch aussergewöhnliche Bildqualität, ho-

hen Bedienungskomfort und Vielseitigkeit in der Anwendung auszeichnet. Seine Verwirklichung stellt einen grossen Schritt zur vollständigen Information über das Präparat dar.

Dank der vollkompensierten Elektronenoptik mit kontinuierlich einstellbarer Hochspannung und Wehnelt-Vorspannung ist das Detektorsignal auch bei sehr tiefen Beschleunigungsspannungen klar und unverrauscht. Die nachfolgende Aufbereitung des Videosignals kann immer den jeweiligen Anforderungen für gleichbleibend hohe Bildqualität angepasst werden. Zoom, Gammakontrolle, Differenzierung und Fokuskorrektur für gekippte Proben sind zu diesem Zweck standardmässig im SEM 505 enthalten. Zum ersten Mal wurde bei einem Raster-Elektronenmikroskop ein Photomonitor mit dynamischem Fokus für höchste Rand-zu-Rand Schärfe verwendet.

Eine revolutionäre Entwicklung ist das patentierte MFD Detektorsystem. Die neu konzipierte Anordnung aus Kristall, Faseroptik und Photovervielfacher hat den Raumwinkel gegenüber herkömmlichen Systemen mit Halbleiterplättchen um den Faktor 200 ansteigen lassen. Damit wurde erstmals das stehende Bild in TV Frequenz ohne sichtbare Rasterung für alle Detektorsignale Wirklichkeit. Zudem sind alle vier Detektoren einzeln zu- und abschaltbar für optimale Kontrastverhältnisse. Das Bild kann bereits auf dem Bildschirm untersucht werden, was eine erhebliche Zeitersparnis und die Schonung strahlenempfindlicher Präparate bedeutet.



Beispiele für den hohen Bedienungskomfort des SEM 505 sind die umfangreiche Instrumentierung mit Zustands-Schaubild, die Astigmatismuskorrektur, welche in Sekunden möglich ist, die optische Video-Pegelanzeige und die automatische Photosequenz.

Der rasch an Bedeutung gewinnenden Mikroanalyse wurde im SEM 505 mit einem euzentrischen Präzisionsgoniometer und optimaler Abnahmegeometrie Rechnung getragen. Energiedispersive und wellenlängendispersive Röntgenspektrometer können montiert werden ohne die geringste Beeinflussung der anderen Detektorsysteme.

Das SEM 505 ist modular aufgebaut, alle Einheiten sind untereinander leicht austauschbar und können jederzeit durch zusätzliche Module ergänzt werden.

Leserdienst 24

Baylith — Das Molekularsieb für den Isolierglas-Sektor

Mit der neuen Firmenschrift stellt die Bayer AG das Sortiment ihrer [®] Baylith Molekularsieb-Zeolithe vor, die in der Isolierglas-Fertigung als Intensivtrockenmittel verwendet werden.

Einleitend werden die Eigenschaften von Baylith, die Isolierglas-Fertigung sowie die Anforderungen an Isolierglas und Trockenmittel beschrieben. Im Hauptteil werden eingehend die Leistungsfähigkeit und Verarbeitung von Baylith, das Befüllen der Profile, der Taupunktverlauf in der Isolierglasscheibe und Taupunktmessungen behandelt. Ausführungen über mit Fremdgas gefüllte Isoliergläser und eine Arbeitsvorschrift zum Kapazitätstest für Baylith-Granulat schliessen sich an. Eine tabellarische, anwendungsbezogene Typenübersicht rundet das Informationsangebot ab.

Die Firmenschrift kann angefordert werden mit: **Leserdienst 25**

Tektronix Kopiergerät für alle Video Display Terminals

Video Display Terminals mit einem Video-Ausgang können nun direkt an das Kopiergerät 4632 der Firma Tektronix angeschlossen werden. Der neue Zusatz ermöglicht das Kopieren von Bildern, welche nicht im Zwischenzeilen-Verfahren gezeichnet werden; dies z.B. ab DEC MINC VT 105 Terminals.



In wenigen Sekunden können über das Interface RS170 ausgezeichnete Bilder mit alphanumerischem oder grafischem Inhalt kopiert werden.

Zusätzlich kann der 4632 standardmässig 5 Grundstufen kopieren. Mit einer Option sind bis zu elf Stufen darstellbar. Damit wird das Kopiergerät auch im medizinischen Bereich seine Anwendung finden.

Leserdienst 26

Neues preisgünstiges mikroprozessor-gesteuertes Atom-Absorptions-Spektrophotometer Modell 2280 von Perkin-Elmer

Das neue preisgünstige Modell 2280 von Perkin-Elmer ist ein mikroprozessor-gesteuertes Einstrahl-Atom-Absorptions-Spektrophotometer, das die Stelle des be-

währten, erfolgreichen Modelles 280 einnimmt. Es ist mit derselben Elektronik wie das neue Zweistrahl-Atom-Absorptions-Spektrophotometer Modell 2380 versehen und verfügt damit über eine rechnerische Kapazität, welche die Durchführung von komplexen Berechnungen sowie von ausgeklügelten logischen Programmen schnell und genau ermöglicht. Seine quarzbeschichtete, reflektierende Optik ist mit einem dispergierenden Gittermonochromator versehen und gewährleistet unter rauen Umgebungsbedingungen eine lange Lebensdauer.

Das Zubehör enthält einen Lampenwechsler, eine Stromversorgung für eine zweite Hohlkathodenlampe und einen Untergrundkompensator. Das Modell 2280 ist ausserdem mit einem neuen Brennersystem ausgerüstet.

Dieses neue Instrument wird besonders auf jene Laboratorien eine grosse Anziehungskraft ausüben, die bei kleinem Budget anspruchsvolle Analysen-Aufgaben zu lösen haben. **Leserdienst 27**

Die Ermittlung des thermischen Risikos wird vereinfacht

Accelerating rate calorimetry ist eine neuartige Technik, die Informationen über Temperatur und Druck unter adiabatischen Bedingungen stattfindender Reaktionen liefert. Diese Informationen sind höchst wichtig bei der Ermittlung des thermischen und Druck-Risikos und können für die Bestimmung von Konstruktionsparametern zur Vermeidung des Durchgehens von Reaktionen herangezogen werden.

Columbia Scientific Industries of Austin, Texas, haben in Zusammenarbeit mit der Dow Chemical Company ein kommerzielles accelerating rate calorimeter entwickelt, das die Kenntnisse von C.S.I. in thermischer Analyse und Mikroprozessortechnik mit Dows langer Erfahrung in chemischen Reaktionssystemen kombiniert.

Das für unbeaufsichtigten Betrieb konzipierte S.S.L. - ARC (tm) erleichtert die Datensammlung und -Analyse beträchtlich. In einem einzigen Versuch können Werte für den adiabatischen Temperaturanstieg, die Temperatur, bei welcher der höchste Temperaturanstieg auftritt, die für das Erreichen dieses höchsten Temperaturanstiegs benötigte Zeit, die Selbstaufheizung der Probe bei jeder Temperatur und die Druckzunahmegeschwindigkeit bei beliebigen Temperaturen ermittelt werden.

Das ARC (tm) hilft dadurch mit, die zwei grundsätzlichen Fragen in der Risiko-Ermittlung zu beantworten. (1) Findet eine exotherme Reaktion statt? Falls ja, wieviel Reaktionswärme wird wie schnell und in welchem Temperaturbereich frei? (2) Besteht eine Druckzunahme im System? Ist dies der Fall, wie gross und wie schnell ist die reaktionsbedingte Druckzunahme und in welchem Temperaturbereich tritt sie auf? **Leserdienst 28**

Säurekühlturm

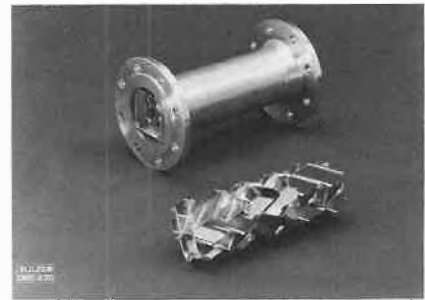
Bei der Herstellung von Zink fallen Zinksulfatlösungen (etwa 20% H_2SO_4) in der Form von Elektrolyt (25–40°C) und neutraler Lauge (70–75°C) an, die vor ihrer Wiederverwendung abgekühlt werden müssen. Bei der Konzipierung von Kühltürmen für solche Anlagen hat Sulzer Escher Wyss, Lindau (BRD), die aussergewöhnlichen Betriebsbedingungen berücksichtigt: hohe Aggressivität, spezifisches Gewicht (1,3 bis 1,45), spezifische Wärme des Mediums (nur 75% derjenigen von H_2O), Fällung von Kalziumsulfat ($CaSO_4$) während der Abkühlung.



Um eine hohe mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit zu gewährleisten, besteht die äussere Konstruktion aus selbsttragenden Polyester-Elementen, die hohe mechanische Beanspruchungen aushalten. Die Wahl des Harzes für die innere Konstruktion entspricht den chemischen Anforderungen des zu kühlenden Mediums. Eine einfache und wirksame Reinigung wird durch ein offenes System für die Wasserverteilung durch Schwerkraft und das Fehlen eines Austauschkörpers ermöglicht. Aus Umweltschutzgründen ist ein Mehrschicht-Tropfenabscheider vorgesehen worden. Die Axialventilatoren sind in Stützringen aus Polyester montiert und werden durch polumschaltbare Getriebemotoren angetrieben. **Leserdienst 29**

Statischer Mischer für die Zuckerindustrie

In Zuckerfabriken müssen laufend grosse Flüssigkeitsströme mit Säuren, Kalkmilch, Schwefeldioxid oder Kohlensäure intensiv vermischt werden. Dazu sind Mischeinrichtungen notwendig, die auch bei extremen Volumenverhältnissen ein einwandfreies Durchmischen der Medien sicherstellen. Der statische Sulzer-Mischer ist für solche Aufgabenstellungen besonders geeignet. Der Mischeffekt wird durch unbewegte Leitelemente bewirkt, die in dem Strömungskanal eingebaut sind. Die Misch-



strecke ist nur wenige Rohrdurchmesser lang und kann in den meisten Fällen ohne weiteres ins bestehende Rohrleitungsnetz eingebaut werden.

Aufgrund der guten Erfahrungen werden diese Mischeinheiten zunehmend in Zuckerfabriken eingesetzt, z. B. für die pH-Wert-Einstellung von Extraktionswasser, Sulfittierung von Dünnsaft, Verdünnung von Melasse, usw. Je nach Anwendungsfall werden Mischer aus nichtrostendem Edelstahl, Polypropylen oder anderen Werkstoffen verwendet. **Leserdienst 30**

Ausstellungen

Tage der offenen Tür bei Varian Basel (8.–10. April 1981)

Unter dem Titel „Das Labor der 80er Jahre“ zeigt Varian in Basel ihre Chromatographen und Chromatographie-Systeme, Spectralphotometer-Systeme sowie die Instrumente für NMR und EPR. Ausserdem präsentiert Varian in der neuen permanenten Geräteausstellung die aktuellen Neuheiten von der Pittsburgh Conference. Daneben erhält der Besucher einen Querschnitt aus dem aktuellen Programm von Instrumenten für das analytische Labor von heute und morgen, sowie einen Einblick in die interne Schulung und den Kundendienst. Varian erwartet Sie an einem der Nachmittage zwischen 14.00 und 19.00 Uhr, am 8., 9. oder 10. April 1981 an der Viaduktstrasse 65 in Basel.

Wer ist Varian?

Die Varian AG gehört zu den führenden Produzenten analytischer Instrumente. Das Unternehmen befasst sich ausserdem mit der Forschung, Entwicklung und Herstellung von Mikrowellenröhren und -Komponenten. Durch die Entwicklung einer elektronischen Hochvakuumpumpe ist Varian heute wegweisend in der Herstellung von Pumpen, Komponenten, Systemen, Kontrolleinheiten und Geräten für die Vakuum- und Ultra-Hoch-Vakuum-Technik. Die Varian baut auch eine grössere Anzahl von Linearbeschleunigern für Radiotherapie sowie zerstörungsfreie Werkstoffprüfung. Weltweit beschäftigt Varian 14000 Mitarbeiter; der Umsatz beläuft sich auf 600 Mio. Dollar pro Jahr. Der europäische Hauptsitz befindet sich in Zug/Schweiz.

Verfahrenstechnik

Zahnradpumpen

Sawa Zahnradpumpen eignen sich zum Fördern von sauberen, dünnflüssigen bis mittelviskosen Flüssigkeiten.

Öle und Wärmeträger, Laugen und schwache Säuren, Emulsionen, Farben, Melasse usw.

Wesentliche Merkmale:

Fördermengen bis 100 l/min.

Förderdrücke bis 20 bar

Temperaturen bis 350 °C

Gehäuse aus GG, MS oder Chromnickelstahl

Wellen/Zahnräder geschliffen und schrägverzahnt in verschiedenen Materialien und Oberflächenbehandlungen

Wellendichtungen: Simmerringe, Dichtlippen, Stopfen oder Gleitringdichtungen in verschiedenen Systemen.



Lager sind einsetzbar aus Grauguss, Bronze oder Kunstkohle.

Sonderausführungen:

- beheizbare Zahnradpumpen
- für Wärmeträgeröle mit Quenchvorlage bis 350 °C
- spezielle Kundenwünsche sind kurzfristig möglich.

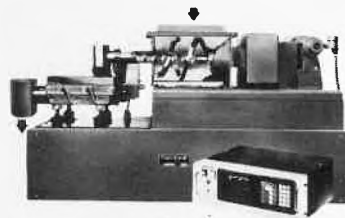
Diese Pumpen werden in einem kleinen aber leistungsfähigen und beweglichen Ostschweizerbetrieb hergestellt, Einzelpumpen oder Ersatzteile sind sofort ab Lager lieferbar.

Leserdienst 39

Neue mikroprozessorgesteuerte Dosierschneckenwaage für pulverförmige Stoffe (DBP)

In vielen kontinuierlichen Prozessen müssen staubende Güter in Pulverform kontinuierlich dosiert werden. Da diese Güter oft schwankende Schüttgewichte und ein variables Fließverhalten aufweisen, wird bei erhöhten Ansprüchen eine gravimetrische Regelung notwendig. Die bisher eingesetzten Dosierbandwaagen sind nicht nur staubbelastigend für ihre Umgebung, sondern auch in ihrer Konstruktion empfindlich gegen Verstaubung und Verschmutzung. Sie bedingen dadurch einen hohen

Reinigungs- und Unterhaltsaufwand, ferner auch zusätzliche Absaugvorrichtungen. Die neuen, von Gericke angebotenen mikroprozessorgesteuerten, patentierten *Dosierschneckenwaagen* gestatten die Dosierung in einem vollständig geschlossenen, staubdichten System. Sie sind auch sehr gut einsetzbar für Überlagerung mit Stickstoff. Diese Dosierwaagen bestehen aus einem Vordosiergerät und einer Wiegeschnecke anstelle eines Wiegebandes. Die Wiegeschnecke ist auf einem im Unterbau enthaltenen Parallelogramm austariert abgestützt. Hierzu wurden reibungsfreie Drehfederelemente konstruiert, so dass jegliche Schneiden und Pfannen entfallen. Somit wird nur das in der Wiegeschnecke befindliche Dosiergut netto gewichtsmässig erfasst. Dieses Gewicht wird durch einen ratiometrischen Gewichts-aufnehmer (Auflösung 1:1000000) mit dem Sollwert verglichen. Mittels einer volldigitalen Mikroprozessorstuerung wird nun die Drehzahl des Vordosiergerätes laufend so geregelt, dass das Produktgewicht in der Dosierschnecke und damit die Dosierleistung konstant bleibt und dem eingestellten Leistungswert entspricht.



Das Wiegesystem ist sehr robust und stabil, unempfindlich gegen elektrische Störungen und gegen Überlastung aus mechanischen Einwirkungen oder Vibration. Die Dosiergenauigkeit beträgt $\pm 0,25-1\%$, bei Dosierleistungen von 60 kg/h bis ca. 50 t/h. Das Wiegesystem selbst ist staubdicht abgekapselt.

Die vollständig geschlossene Produktführung im Vordosiergerät und in der Wiegeschnecke hat sich besonders günstig ausgewirkt bei Produkten in der:

- *Nahrungsmittelindustrie*
Zucker, Milchpulver, Griess, Vitamine.
- *Kunststoffherstellung*
PP-Pulver, PE-Pulver, Mischung von PP- und PE-Pulver mit Stabilisatoren und Additiven, Acryl-Polymeren, Adipin-Säure, Silikonpulver usw.
- *Chemischen Industrie*
Acryl-Polymere, Adipin-Säure, Silikonpulver, Natriumcyanat, Magnesiumoxid.

Leserdienst 40

Membrankompressoren für Gasdrücke bis 3000 bar

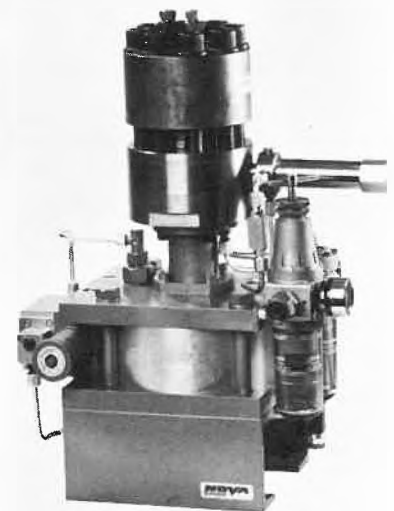
Novaswiss bringt eine ganze Palette von Membrankompressoren mit pneumatischem Antrieb neu auf den Markt. Für den Enddruck von 1000 oder 3000 bar sind je eine

- einköpfige
- doppelköpfige, parallel geschaltete
- doppelköpfige, serien-geschaltete

Version erhältlich. Alle Typen können auf Wunsch mit Spezialköpfen für Wasserstoff ausgerüstet werden.

Die Kompressoren arbeiten mit einer Membran aus Federstahl. Es können daher auch ultrareine Gase verdichtet werden, ohne sie zu verunreinigen.

Alle medienberührten Teile sind aus hochwertigen rostfreien Stählen.



MK 3000, einköpfig

Der Hauptvorteil dieser Kompressoren liegt im pneumatischen Antrieb. Durch Variation des Arbeitsluftdruckes kann jeder beliebige Enddruck erhalten und leicht reproduziert werden. Der Kompressor verdichtet dann bis zu diesem Enddruck und fördert nachher nur noch nach, wenn sekundärseitig ein Druckabfall eintritt (z. B. durch Leckage).

Weitere Vorteile dieser Kompressorenreihe:

- einfache Handhabung
- minimaler Platzbedarf / geringes Gewicht
- sichere Beherrschung hoher Drücke
- ex-sichere Ausführung
- mittlere Förderleistung 15 NL/min.

- mit nur 20 bar Vordruck wird bei der 2köpfigen Version ein Enddruck von 3000 bar erreicht
- günstiger Preis

Neben diesen Kompressoren stellt Novaswiss ein komplettes Programm an Hochdruckkomponenten her, das bis zu 7 kbar reicht. Für spezielle Anforderungen in der Chemie liefert Novaswiss auf Anfrage auch in Materialien wie Hastelloy, Monel, Tantal, Nickel usw. **Leserdienst 41**

Aufarbeitung von Abwasser mit Rückgewinnung von Molybdatsalz, Salpetersäure und deponiefähigem Ammoniumhydrogensulfat

Anlagenbeschreibung:

Die Anlage besteht aus mehreren Verfahrensstufen mit getrennten Aufgaben. Der Einsatz von verschiedenen sinnvoll geschalteten Apparatetypen, wie Fallfilmverdampfer, Luwa-Dünnschichtverdampfer, Rektifizierkolonnen, Zentrifugen, Wärmetauschern und Behältern, ermöglicht die einwandfreie Trennung und Aufarbeitung von verschiedenen Komponenten.

Besondere Vorteile:

Das bestehende Umweltschutzproblem wird durch die Schaffung deponierfähiger kleinvolumiger Rückstände gelöst. Ausserdem werden wertvolle Materialien zurückgewonnen und wieder verwendet.

Dampfbedarf für die Gesamtanlage:

Vordruck des Dampfes: 3,5 bar absolut
Menge: 773 kg/h

Benötigte Kühlwassermenge:

Eintrittstemperatur: 25°C
Austrittstemperatur: 60°C
Menge: 17 m³/h

Benötigte Erdgasmenge zur

Befuerung der HT-Anlage: 38,3 m³/h
bei einem HU
von 31,4 MJ/kg
Leserdienst 43

NT-Absperrklappen

Armaturen zum Absperrn, Drosseln und Regulieren speziell für aggressive Medien. Aufgrund jahrelanger Erfahrungen mit dem Fördern und Absperrn aggressiver Medien sowie Flüssigkeiten mit extremen Reinheitsansprüchen hat Neotecha eine exklusive Palette von Absperrklappen entwickelt, deren Ausführung sich werkstoff- und konstruktionsmässig an den strengen Bedingungen der chemischen Industrie orientierte.

Es war nicht das Ziel dieser Entwicklung, den Markt um eine weitere billige Klappe für anspruchlose Bedingungen zu bereichern, sondern für solche Probleme preiswerte Lösungen zu finden, für die bisher nur kostspielige oder kurzlebige Armaturen zur Verfügung standen.

Die NT-Absperrklappen sind sogenannte Sandwichklappen, raumsparend in Kurzbauweise ausgeführt, und werden zwischen zwei Flanschen eingeklemmt. Die breit ausgelegten Ringbälge gewährleisten eine einwandfreie Dichtung gegenüber den glatten Flanschflächen. Die Gehäuse – vom Medium völlig unberührt – werden grundsätzlich zweiteilig ausgeführt. Das ermöglicht nicht nur eine einfache Montage sondern vor allem auch die Fertigung von Klappenteller und Welle in einem Stück. Diese Lösung bietet sowohl ein Maximum an mechanischer Stabilität als auch erhöhte Sicherheit für die Dichtung zwischen Klappe und Gehäuse.

In der Werkstoffwahl des Klappentellers stehen zwei Varianten zur Verfügung: rostfreier Stahl (auf Wunsch auch poliert) und Teflon-PFA, als Ummantelung eines Stahlkerns. Als Ringbalg-Qualität steht Teflon-PTFE an erster Stelle, daneben können je nach Applikation auch die Elastomere Viton, Butyl-, Nitril- und Äthylen-Propylen-Kautschuk eingesetzt werden. Das ergibt 10 Möglichkeiten der Werkstoffkombination, jeweils für (bisher) 10 Nennweiten zwischen 40 und 300 mm.

Diese NT-Absperrklappen haben sich seit über einem Jahr unter den Bezeichnungen Pefatef, Nitroref bzw. Pefagomm und Nirogomm unter anspruchsvollen Betriebsbedingungen im In- und Ausland bewährt, werden stets neuen gesteigerten Anforderungen unterworfen und entsprechend den ausgewerteten Erfahrungen weiterentwickelt. **Leserdienst 44**

Oxford Instruments erhält den «Queen's Award» für 1980

Alljährlich erhalten in England einige Industriefirmen, die sich durch besonders hochstehende technologische Leistungen ausgezeichnet haben, von der britischen Königin den «Queen's Award». Diese Jahr waren es deren 17; darunter befand sich – bereits zum dritten Mal seit der Firmen-gründung 1959 – Oxford Instruments, weltweit führender Hersteller von Tieftemperaturgeräten und supraleitender Magnete (Generalvertretung: Instrumatic AG, Rüslikon). Tieftemperaturen spielen in der physikalischen, chemischen und Material-Forschung eine grosse Rolle; im kontinuierlichen Bestreben, sich dem absoluten Nullpunkt möglichst heran zu nähern produziert nunmehr Oxford Instruments Systeme, die auf 5° mK – also 0,005° K – kommen. Dabei handelt es sich nicht um Labor-Prototypen, sondern um kommerziell erhältliche, in Kleinserie hergestellte Systeme.

Ähnliches gilt für die Erzeugung hoher Magnetfelder, insbesondere solche hoher Homogenität und Stabilität. Hier fertigt die Firma eine komplette Serie supraleitender Magnete; ein solches Gerät erreichte

15 Tesla (150 kG). Magnete dieser Art erlauben heute N.M.R. Messungen bei 500 MHz.



Neben diesen Spitzenerzeugnissen fabriziert Oxford hochqualitative Helium- und Stickstoff-Kryostaten und Kryomagnete für Spektroskopie, Physik und Chemie. Der erhaltene «Queen's Award» unterstreicht den technologischen und kommerziellen Erfolg des Unternehmens: 1959 als ein «Einmann-Garage-Betrieb» gegründet, erreichte es im vergangenen Jahr einen Umsatz von ca. 25 Mio SFr. **Leserdienst 42**

Schwärzer als schwarz

Durch Ätzen einer geeigneten Oberfläche mit einer Nickel-Phosphor-Mischung und mit Salpetersäure ist es amerikanischen Chemikern gelungen, einer Oberfläche zu erzeugen, die 99,5% des einfallenden Lichtes absorbiert. Dies ist das schwärzeste Material, das je von Menschenhand geschaffen wurde. Die hohe Lichtabsorption dieser Oberfläche würde eine wesentlich bessere Energieabsorption bei Sonnenlichtkollektoren ermöglichen, doch ist eine technische Anwendung wegen der mechanischen Instabilität des Belages zur Zeit noch nicht möglich. Vorerst muss ein Schutzbelag gefunden werden, der das einfallende Licht möglichst vollständig durchlässt und der die spezifische Oberfläche des Belages nicht verändert. **IC**

Turm zu Babel

Gemäss einer vor kurzem abgeschlossenen Studie der UNESCO erscheint mindestens die Hälfte der naturwissenschaftlichen Weltliteratur in Sprachen, die von mehr als der Hälfte der interessierten Wissenschaftler, vor allem Mediziner, Pharmazeuten, Chemiker usw. nicht verstanden werden. **PhI**

Neue Firmenschriften

Welche HPLC-Säule?

Der neue 24seitige Katalog von Du Pont hilft bei der Selektion der richtigen Trennsäule. Das Programm der Du Pont Zorbax-Säulen wurde kürzlich durch neue Säulenmaterialien (ODS, C-8, CN, TMS, NH₂, SAX, Kieselgel, SEC) und neue Dimensionen (15 oder 25 cm; 4,6, 6,2, 9,4 und 21,2 mm i. D.) erweitert.

Der neue Katalog beschreibt das Einsatzgebiet jeder einzelnen Säule, resp. des Säulenmaterials, das auch lose, zum Selberfüllen, lieferbar ist. Der Katalog kann kostenlos angefordert werden mit:

Leserdienst 51

Nuclepore Membranfilter

Das Nuclepore Programm umfasst Membranfilter aus gemischten Zellulose-Estern (Policarbonat und anderen Materialien), in allen gängigen Porengrößen und Durchmessern. Für spezielle Aufgaben steht auch

eine Serie mit weitmöglichst reduziertem Anteil von auswaschbaren Teilen zur Verfügung. Teflonfilter sowie Vorfilter in vier verschiedenen Feinheiten ergänzen das Angebot optimal. Selbstverständlich sind auch Autoklaven-Packungen und Filter mit Gitternetz in den verschiedensten Ausführungen lieferbar.

Ein Versuch mit Nuclepore lohnt sich nicht nur aus preislichen Gründen. Verlangen Sie unverbindlich den neuen Katalog mit:

Leserdienst 52

Umfassendes GC- und HPLC-Zubehör von Chrompack

Chrompack, Holland, ist nun auch in der Schweiz vertreten. Das Lieferprogramm umfaßt alles wesentliche Zubehör für die Gas- und Flüssigchromatographie insbesondere Säulen, Ventile und Spritzen. Sind Sie interessiert an der regelmässigen Zustellung der Chrompack-News? Verlan-

gen Sie diese zusammen mit dem 112seitigen Katalog bei der Firma Paul Bucher, Analytik und Medizintechnik, Laupenring 150, 4054 Basel, Tel. 061 398282, oder mit:

Leserdienst 53

Getinge Planungsunterlage für die Sterilisation im Krankenhausbereich

Das für seine Sterilisationsanlagen bekannte schwedische Unternehmen Getingeverken hat eine für Spitalingenieure, Spitalplaner und Architekten bestimmte Planungsunterlage über die Sterilisation im Krankenhausbereich herausgegeben.

Die in englischer Sprache vorliegende Schrift kann – solange Vorrat – beim Schweizer Vertreter dieses zum Electrolux-Konzern gehörenden Unternehmens, der Firma Scheller AG Zürich, Postfach 688, 8021 Zürich, Telefon 01 2512163 bezogen werden.

Leserdienst 54

Berichte, Informationen

Der Chemiker HTL – Berufsbild

Wohl kaum eine andere Wissenschaft beeinflusst unser Dasein so stark wie die Chemie. Die meisten unserer Nahrungsmittel, Medikamente, Kunststoffe, Farbstoffe, Textilien und Baustoffe wären ohne Anwendung chemischer Prozesse undenkbar. Die intensive Entwicklung auf dem Gebiet der Chemie wird daher auch in Zukunft weiter fortschreiten.

Für die Entwicklung chemischer Produkte und deren sichere, umweltschonende Herstellung sind Chemiker massgeblich mitverantwortlich. Eine von der Schweizerischen Vereinigung diplomierter Chemiker HTL (SVCT) neu herausgegebene Broschüre umschreibt im besonderen die Ausbildung und die berufliche Praxis des Chemikers HTL. Sie soll damit jungen, vor der Berufs- bzw. Studienwahl stehenden Men-

schen sowie weiteren Interessenten einen Einblick in das vielseitige Berufsleben des Chemikers HTL vermitteln.

Seit dem Erscheinen der ersten beiden Auflagen dieses Berufsbildes (1960, 1969) hat sich die enorme technische Entwicklung stark auf die Ausbildung und die Berufsausübung des Chemikers HTL ausgewirkt. Diesem Aspekt Rechnung tragend, wurde das Berufsbild überarbeitet und in der vorliegenden dritten Auflage dem neuesten Stand angepasst.

Bedingt durch die grosse Vielfalt dieses Berufes wurde dabei die Beschreibung der Tätigkeiten auf das Wesentliche beschränkt. Auf 36 reich bebilderten Seiten sind Einsatzgebiete des Chemikers HTL in Forschung, Entwicklung, Produktion, Analytik, Applikation, Handel u. a. m. dargestellt.

Die neu aufgenommenen Kapitel «Sicherheitsdienst» und «Umweltschutz» zeigen die hohe Bedeutung, die diesen Bereichen in der schweizerischen chemischen Industrie heute beigemessen wird. Eine Selbstdarstellung der fünf derzeitigen schweizerischen Ingenieur-Schulen, an welchen ein Chemiestudium vermittelt wird sowie ein Adressverzeichnis verschiedener Berufsverbände runden die ansprechende Broschüre ab.

Für Personalleiter sowie Fachstellen in Industrie, Berufsberatung und Ausbildungswesen, für studienwillige Berufsleute, aber auch für die allgemeine Öffentlichkeit dürfte die vorliegende Dokumentation von Interesse und Nutzen sein.

Die Farbbroschüre ist erhältlich bei: Schweizerische Vereinigung, dipl. Chemiker HTL (SVCT), Postfach 46, 4007 Basel

Chemie-Wirtschaft

Umsatz und Produktion der schweizerischen chemischen Industrie im 3. Quartal 1980: leichte Umsatzzunahme, erheblicher Produktionsrückgang

Umsatz im 3. Quartal 1980: + 0,8% gegenüber dem Vorjahresquartal

Aus den vierteljährlich von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) errechneten Indexwerten wird ersichtlich, dass der Umsatz der schweizerischen chemischen Industrie im 3. Quartal 1980 gegenüber dem Vorjahresquartal um 0,8% angestiegen ist. Der Index erreichte

damit einen Stand von 115,0 Punkten (Basis: Durchschnitt 1975 = 100).

Im Jahre 1979 war der Umsatzindex im 3. Quartal um 3,8% angestiegen. Der entsprechende Indexstand belief sich auf 114,1 Punkte und lag damit leicht unter dem Wert für das 3. Quartal des laufenden Jahres.

Produktion im 3. Quartal 1980: - 5,6% gegenüber dem Vorjahresquartal

Im 3. Quartal 1980 erreichte der von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) errechnete Produktionsindex einen Stand von 212,7 Punkten (Basis: 1965 = 100). Dies entspricht einem

Rückgang von 5,6% gegenüber der entsprechenden Vorjahresperiode.

Im Vergleich zum 3. Quartal 1979 hat die Produktion der Sprengstoffe stark zugenommen. Eine Steigerung verzeichnen auch die Farben und Lacke sowie in geringerem Masse die Anorganika/Organika. Erhebliche Produktionseinbussen haben die Schädlingsbekämpfungsmittel, Farbstoffe und Applikationsmittel erfahren. Für die Schädlingsbekämpfungs- und Applikationsmittel ist allerdings festzustellen, dass das Vergleichsquartal 1979 für die beiden Sparten hohe Steigerungsraten aufwies und somit die negativen Ergebnisse zum Teil statistisch bedingt sind. Einen Rückgang weisen auch

die Kunststoffe auf. Die Sparten Seifen und Waschmittel, Pharmazeutika sowie Riech- und Aromastoffe haben ebenfalls eine geringfügige Produktionseinbusse erlitten.

Hewlett-Packard (Schweiz) AG zieht ins «Grüne»

Nach einer Bauzeit von rund 15 Monaten konnte Hewlett-Packard (Schweiz) AG den neuen Hauptsitz in Widen AG – einer sehr fortschrittlichen Gemeinde auf dem Muttschellen – beziehen.



Mit dem Umzug sind nun, nach vielen Jahren, Direktion, alle Verkaufsabteilungen, Kundendienst, Administration sowie das neue Schulungszentrum in sehr zweckmässig gestalteten Räumlichkeiten unter einem Dach vereint. Dies bringt echte Vorteile für die Verkaufs- und Kundendienstberatung sowie ideale Trainings- und Schulungsmöglichkeiten. Hewlett-Packard gehört heute zu den bedeutendsten Unternehmen in der Entwicklung, Herstellung und dem Vertrieb hochpräziser Geräte der elektronischen Messtechnik und Datenverarbeitung.

Spectra-Physics expandiert – Einweihung der neuen Europazentrale in Darmstadt

Starkes Wachstum kennzeichnet die Umsatz- und Gewinnentwicklung des vergangenen Geschäftsjahres (30. September) bei Spectra-Physics, die im entwicklungs-trächtigen Lasergeschäft tätig ist. So erreichte der Gesamtumsatz ein Volumen von 238 Mio. DM, zwei Jahre zuvor waren es noch 141 Mio. DM. Der Netto-Gewinn betrug 1980 16,5 Mio. DM. Rund 43% des Gesamtumsatzes wurden ausserhalb der USA verbucht, die Hälfte davon erzielte die 1964 in Darmstadt gestartete europäische Vertriebs- und Service-Niederlassung. Dieser positive Trend und das auf über 100 Mitarbeiter angewachsene deutsche Team – in ganz Europa sind es über 200 – machte eine Aufstockung der Räumlichkeiten notwendig. Man entschied sich für einen Neubau und investierte ca. 10 Mio. DM. Dieses in einjähriger Bauzeit fertiggestellte europäische Vertriebs- und Service-Zentrum wurde am 20. Januar 1981 vom Präsidenten des US-Unternehmens Herbert M. Dwight, in Anwesenheit zahlreicher Persönlichkeiten aus Politik, Wirtschaft und Forschung eingeweiht.

Spectra-Physics Darmstadt repräsentiert für das amerikanische Unternehmen nicht nur den deutschen Markt, sondern den gesamten europäischen Bereich, einschliesslich Afrika und dem Nahen Osten.

«Unsere Strategie ist es, in jedem der Märkte, in dem wir tätig sind eine führende Position einzunehmen», sagte Dwight in seiner Eröffnungsrede. Und er zählte die Marktgebiete und damit die Produktgruppen der Spectra-Physics gleich auf:

Lasers für Forschung und Entwicklung, deren Haupteinsatzbereiche in der Grundlagenforschung, der Physik, Chemie und Medizin liegen.

Lasers als Bauelement für elektronische Geräte, die heute von führenden Unternehmen in grosse Systeme integriert werden.

Lasers für Anwendungen in der Bauindustrie, wie zur Verlegung von Kanalrohren oder zur Steuerung von Baumaschinen.

Laserscanner für die automatische Erfassung von Daten, hauptsächlich an der Supermarktkasse.

Hochleistungslaser für die industrielle Anwendung zum Schneiden, Schweiessen oder zur Wärmebehandlung von Materialien. Automatisierte Geräte für die chemische Analyse (Chromatographie und Datenverarbeitung).

Den Eröffnungsreden schlossen sich Gerätevorführungen, vor allem aber Fachvorträge an. So referierte Prof. Demtröder, Universität Kaiserslautern, über Laser – Prof. Frey, Universität Amsterdam, über Chromatographie – und Ing. Bisse über den Baubereich.

Interessant am, bzw. im neuen Baukomplex, grosszügige Labors und Vortragsräume zur Demonstration und Schulung – Einladungen zu den ersten Kursen sollen in Kürze an die interessierte Fachwelt gehen.

Die wichtigsten europäischen Kunststoffproduzenten

Berücksichtigt man nur die im Kunststoffsektor erzielten Umsätze der 26 grössten europäischen kunststoffherstellenden Unternehmen, so erreichten diese 1979 39,7 Mrd. Fr.

Von den in der Untersuchung eingeschlossenen Firmen erreichten 1979 13 Unternehmen Umsätze im Kunststoff-Sektor, die 1 Mrd. Fr. überstiegen. Die Liste wird angeführt von drei deutschen Chemiefirmen (Bayer, BASF, Hoechst), die zusammen ca. 33% der Umsatzleistung erbrachten.

Nur eine Schweizer Unternehmung, nämlich Ciba-Geigy, befand sich im Kreis der Umsatzmilliardäre mit einem Kunststoff-Umsatzanteil (inkl. Pigmente und Additive), der sich 1979 für die ganze Gruppe auf 1,99 Mrd. Fr. belief (Konzernumsatz 1979 total: 9,89 Mrd. Fr.). Die zweite in der 26er Liste einbezogene Schweizer Unternehmung ist die Firma Lonza, die konzernweit 1979 272 Mio. Fr. mit Kunststoffen umsetzte (Konzernumsatz 1979 total: 1,17 Mrd. Fr.).

Firma	Land	Umsatz 1979 (nur Kunststoffe) in Mio. Fr., gerundet
Bayer	BRD	5020
BASF	BRD	4311
Hoechst	BRD	3569
Solvay	B	3376
Shell	GB-NL	3340
Montedison	I	3047
ICI	GB	2669
Ciba-Geigy ¹	CH	1989
DSM (Dutch Staatsmijnen)	NL	1978
C. W. Hüls	BRD	1451
Rhône-Poulenc	F	1176
Cdf Chimie	F	1139
ATO Chimie	F	1125
Rütgerswerke	BRD	808
Courtaulds	GB	735
Dynamit Nobel	BRD	706
Pechiney Ugine Kuhlmann	F	588
Poudreries réunies de Belgique	B	488
Union chimique belge	B	455
Ruhrchemie	BRD	416
Lonza	CH	272
Neste Oy	SF	267
Chemie Linz	A	235
UERT	E	235
KemaNobel	S	210
Dyno Industrier	N	121

¹ Geschäftszweig Kunststoffe, Pigmente und Additive
Quelle: «Chimie actualités», 3. September 1980

Forschung, Wissenschaft

ESSAY

Logik, Psychologie und Zufall in der Entwicklung wissenschaftlicher Erkenntnisse*

Heinrich Zollinger**

Eidgenössische Technische Hochschule, CH-8092 Zürich

Abstract

What are the fundamental methods of approach to the discovery of innovative scientific results in any branch of science? Does one proceed strictly in a logical way? In this article it is shown that the development does not proceed in a "step-by-step" manner in the sense of *Karl Popper's* verification/falsification theory, but that discontinuities may occur which are called (by *Th. S. Kuhn*) "scientific revolutions after a crisis". In addition, serendipities can be essential.

Wie kommen wir Chemiker zu unsern Forschungsergebnissen, sei es in der reinen oder in der angewandten Forschung, in der Industrie oder Hochschulinstituten? Die folgenden Ausführungen enthalten Gedanken zu dieser grundsätzlichen Frage. Sie basieren im wesentlichen auf einer Gegenüberstellung von zwei konkreten Beispielen aus der eigenen experimentellen Arbeit mit Theorien, die von Wissenschaftstheoretikern stammen. Der Leser ist deshalb um Verständnis gebeten, wenn diese Veröffentlichung im Stil oft recht persönlich ist – etwa durch den Gebrauch des sonst in wissenschaftlichen und halbwissenschaftlichen Arbeiten verpönten Gebrauches der ersten Person Singular!

Als ich vor bald 36 Jahren in der Farbstoff-Forschungsabteilung der damaligen Ciba Aktiengesellschaft als junger Chemiker begann, neue Azofarbstoffe herzustellen, wurde mir bald klar, dass der Erfolg zwar in erster Linie von Fertigkeiten in der experimentellen Technik und von zuverlässigen Literaturrecherchen abhing. Was ich mir aber nicht vorstellen konnte, war die Aussicht, allein damit 40 und mehr Jahre Freude an der Chemie zu behalten. Der Erfolg in der Industrieforschung liegt ja darin, dass eine chemische Verbindung auf irgend einem Anwendungsgebiet ganz neuartige oder zumindestens bessere Eigenschaften als bisherige Produkte hat. Die Kriterien der Anwendung

sind aber meistens nichtchemischer Natur – der äussere Erfolg hängt deshalb fast nicht von der Chemie ab. Ich hatte jedoch aus *Freude* an der Chemie selbst studiert! Was ist «Chemie selbst»? Das ist die *chemische Reaktion!* Als Chemiker muss man Freude an der chemischen Reaktion als solcher haben und nicht nur an den Erfolgen ihrer Anwendungsprodukte.

Dies weckte primär mein Interesse am Ablauf von chemischen Reaktionen, d. h. von Reaktionsmechanismen. Darüber hinaus ist es jedoch reizvoll, sich darüber Gedanken zu machen, wie wissenschaftliche Erkenntnisse überhaupt, sei es in der Chemie oder auf andern Gebieten, zustande kommen können.

Macht man das ganz konsequent, so wird man Wissenschaftshistoriker oder Wissenschaftsphilosoph. Im folgenden sollen jedoch keine neuen Wissenschaftstheorien entwickelt werden. Zwei konkrete und verhältnismässig einfache Beispiele aus der eigenen experimentellen Tätigkeit dienen dazu zu zeigen, in welcher Weise die drei im Titel genannten Faktoren zusammenwirken, wenn wir im Labor ein neues Resultat erhalten.

Die Wissenschaftstheorien von Popper und Kuhn

In den dreissiger Jahren hat der Wissenschaftstheoretiker *Karl Popper* in seinem Hauptwerk «Logik der Forschung» [1] postuliert, dass sich jedes Wissenschaftsgebiet in gleichartiger, ganz bestimmter Weise entwickelt (vgl. Abb. 1): Auf Grund von Beobachtungen wird eine Hypothese zur Deutung der Beobachtungen entwickelt. Diese Hypothese wird durch gezielte Experimente geprüft: Dabei wird sie entweder bestätigt (verifiziert) oder widerlegt (falsifiziert). Im letzteren Fall muss die Hypothese aufgegeben und durch eine andere ersetzt werden, die für alle bisherigen Beobachtungen und Experimente zutrifft. Wurde die Hypothese jedoch verifiziert, so sind weitere Experimente zu planen und durchzuführen, damit sie wiederum geprüft und in der Folge erneut verifiziert oder falsifiziert werden kann. Man sieht daraus sofort, dass man Hypothesen *endgültig* nur ausschliessen, d. h. falsifizieren, nie aber wirklich verifizieren kann.

* Vortrag gehalten am 29. Januar 1981 vor der Basler Chemischen Gesellschaft. Teile des Inhalts wurden bereits in *Chem. in Britain* 16 (1980) 257 und in der Neuen Zürcher Zeitung Nr. 157, S. 47, 9. Juli 1980 veröffentlicht.

** Prof. Dr. Heinrich Zollinger, Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, CH-8092 Zürich.

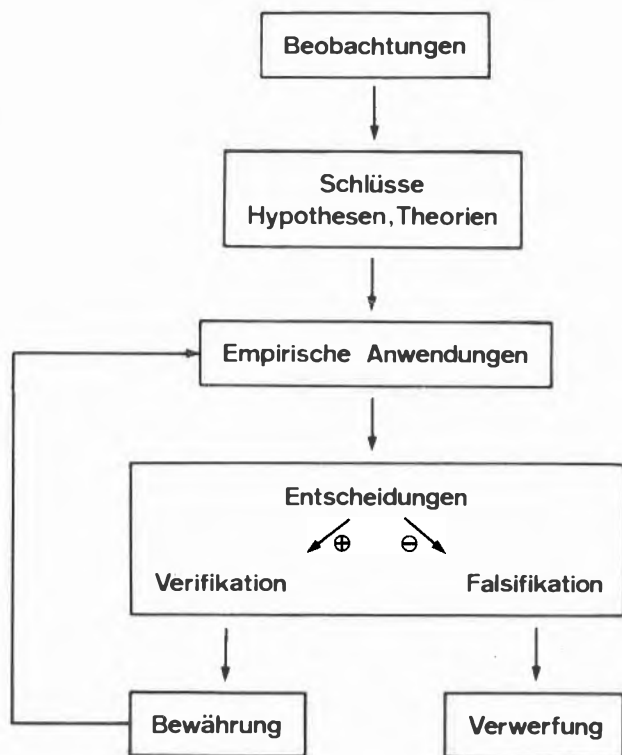


Abb. 1: Schematische Darstellung von Poppers Wissenschaftstheorie (aus: H. Zollinger: Chemie und Hochschule, Beiträge zum Komplementaritätsdenken in Lehre und Forschung. Birkhäuser-Verlag, Basel, 1978, S. 20)

Poppers Theorie ist 1962 von Thomas S. Kuhn in seinem Werk «Struktur wissenschaftlicher Revolutionen» [2] kritisiert worden: Kuhn zeigt an Beispielen, dass die Verifikations/Falsifikations-Methode nur in ruhigen Zeiten der wissenschaftlichen Entwicklung eine Rolle spielt, nicht aber bei entscheidenden Umbrüchen («wissenschaftliche Revolutionen»): In solchen Phasen wird eine alte Hypothese nicht durch Falsifizierung aufgegeben, sondern sie wird einfach *verlassen*, weil eine neue, überzeugendere Hypothese aufgestellt wurde.

Popper und Kuhn haben 1965 zusammen mit weiteren führenden Wissenschaftstheoretikern an einem Internationalen Kolloquium der Philosophie der Wissenschaften in London ihre Theorien eingehend diskutiert [3]. L. P. Williams fasste die Aussagen der beiden Theorien prägnant zusammen: «Kuhns System basiert darauf, was Wissenschaftler tatsächlich tun, während Popper sich damit beschäftigt, was Wissenschaftler tun sollten (aber häufig nicht tun). Warum gehen Wissenschaftler nicht so vor, wie sie es eigentlich tun sollten?» [4]. Man kann diese Frage mindestens auf zwei Arten beantworten. Ein Weg basiert auf der modernen Logik; er wurde von W. Stegmüller [5] und anderen [6] beschritten. Im folgenden soll das Problem von einem weitem Gesichtspunkt aus betrachtet werden: Wie beeinflussen psychologische Faktoren die Arbeitsweise

von Wissenschaftlern? Mehrere Beiträge zum genannten Londoner Kolloquium (Kuhn, Feyerabend, Lakatos, Masterman und Toulmin) halten psychologische Einflüsse für möglich, gehen aber nicht auf bestimmte psychologische Faktoren ein.

Eine *spezifische* Grundlage, die eine Antwort auf die Frage liefert, warum Wissenschaftler nicht immer logisch «richtig» vorgehen, ergibt sich aus Erkenntnissen der *Psycholinguistik der Verneinung*.

Die Schwierigkeiten der Verneinung

Zwei Aussagen grosser Denker des 17. Jahrhunderts nehmen Bezug auf die hier zu behandelnden Probleme. Von Spinoza stammt der Satz: «Omnia determinatio est negatio». Wenn wir negatio als Beschreibung der Falsifizierung auffassen, kommen wir auf den bereits erwähnten Kern von Poppers Theorie: Nur die Falsifizierung bedeutet einen Fortschritt; nur sie, nicht die Verifizierung, ist endgültig. Ein weiteres Zitat aus dem 17. Jahrhundert: «Das menschliche Verständnis zieht, wenn es sich einmal eine Meinung zu eigen gemacht hat, alle weiteren Argumente so bei, dass sie mit der ursprünglichen Meinung übereinstimmen und sie stützen». Diese Aussage stammt von Francis Bacon, dem englischen Naturphilosophen. Sie ist ein interessanter Beitrag zur Kontroverse zwischen Popper und Kuhn; sie wird gestützt durch moderne psycholinguistische Untersuchungen.

Wason zeigte um 1960, dass negative Feststellungen schwerer verständlich sind als affirmative [7]. Ähnliche Resultate erhielten später andere Sprachforscher. In diesen Untersuchungen wurde die Zeit gemessen, die Versuchspersonen brauchen, um Sätze zu korrigieren, zu vervollständigen, zu verifizieren oder zu falsifizieren. In allen Fällen war der Zeitaufwand zur Verarbeitung negierter Aussagen grösser. Dabei muss man drei Typen von Negationen unterscheiden:

Typ 1:

Negativer Affekt, d.h. inhärente Negation innerhalb der semantischen Struktur; z.B. positiv «Dieser Löwe ist gross und stark» gegenüber negativ «Dieser Löwe ist klein und schwach».

Typ 2:

Kognitive Inkongruenz, z.B. kongruent «Karl ist erwachsen und reif» gegenüber inkongruent «Karl ist jung, aber reif».

Typ 3:

Negation der Beziehung zwischen den Satzbestandteilen, z.B. «Hans ist freundlich» gegenüber «Hans ist nicht freundlich».

Untersuchungen von Hoosain [8] ergaben, dass bei der Negation von Adjektiven die Verarbeitungszeit durchschnittlich 490 Millisekunden (ms) beträgt. Dies ist 45 bzw. 92 ms länger als bei Adjektiven, die in Sätzen des Typs 1 und 2 positiv verwendet werden. Bei Verben

ist der Unterschied noch grösser. Dies ist auch dann der Fall, wenn man berücksichtigt, dass die negierten Sätze des Typs 3 länger sind als Sätze ohne das Wort «nicht».

Wason und Johnson-Laird [9] zeigten, dass die grösseren Schwierigkeiten des Negierens nicht nur die Sprache betreffen, sondern auch bei Zeichen-«Sprachen», z. B. bei Testen mit Spielkarten, beobachtet werden können. Sie kommen zum Schluss, dass das Verständnis einer Negation zwei Schritte erfordert, nämlich zuerst ein Verstehen der affirmativen Aussage und erst anschliessend ihre Umkehrung in der Negation. Diese Autoren fanden, dass der Mensch eine starke Tendenz hat, statt des zweiten Schrittes, der Negation, eine Bestätigung, d. h. eine Verifikation, des ersten Schrittes auszuführen.

Bereits Popper bearbeitete die logische Asymmetrie zwischen der Verifizierbarkeit und Falsifizierbarkeit. Die hier erwähnten Psycholinguisten zeigten, dass auch zwischen «Ja»- und «Nein»-Aussagen keine Symmetrie besteht, sondern dass bei Denkvorgängen eine psychologische Schranke gegenüber einer Negation vorhanden ist. Diese Analogien legen die Hypothese nahe, dass auch in Entwicklung und Bewertung wissenschaftlicher Erkenntnisse psychologische Faktoren eine wesentliche Rolle spielen.

Wie inert sind Stickstoffmoleküle?

Diese Vermutung soll an einem konkreten wissenschaftlichen Problem aus der Chemie diskutiert werden: Es lautet: «Können Stickstoffmoleküle mit einfachen, organischen Verbindungen reagieren?»

Bevor die chemische Lösung dieser Frage diskutiert wird, wollen wir uns überlegen, welcher Art dieses Problem in der Klassierung von Thomas Kuhn ist. Wie einleitend kurz erwähnt, unterscheidet Kuhn in der Entwicklung einer Wissenschaft zwischen ruhigen oder gewöhnlichen Zeiten einerseits, revolutionären Perioden andererseits.

Kuhn selbst hat diese Klassierung mit zwei Beispielen kommentiert; er schreibt: «Um die Frage ‚gewöhnlich oder revolutionär?‘ zu beantworten, muss man zuerst fragen: ‚Für wen?‘. So erwies sich die Entwicklung einer heliozentrischen Astronomie durch Kopernikus für *jedermann* als eine Revolution; die Entdeckung des Sauerstoffes durch Priestley und Scheele war jedoch nur für das Denken der *Chemiker* eine Revolution.»

Das Sauerstoffproblem ist zufälligerweise mit der hier zu diskutierenden Frage verwandt: Die Entdeckung des Sauerstoffes war im späten 18. Jahrhundert deshalb eine Sensation für die Chemiker, weil damit die Beteiligung des Sauerstoffes an Oxidationen und, noch mehr, die Möglichkeit chemischer Reaktionen eines Gases mit Flüssigkeiten und Festkörpern gezeigt werden konnte. Stickstoff, auf der anderen Seite, wurde damals als ein Gas erkannt, das sich mit den meisten chemischen Verbindungen, insbesondere allen orga-

nischen Chemikalien, nicht umsetzen liess. In einem gewissen Sinne ist heute die Frage der Reaktivität von Gasen gerade umgekehrt: Dass gasförmige Verbindungen wie Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlendioxid in chemischen Vorgängen reagieren können, erstaunt uns nicht; viel interessanter ist der weitgehend inerte Charakter von Stickstoff und der Edelgase Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon und Radon. Edelgase sind jedoch nicht so «edel», wie man früher glaubte: 1962 zeigte Bartlett, dass Xenon mit Platin-Fluor-Komplexen eine Verbindung bildet.

In bezug auf Stickstoff hat seit der Mitte des 19. Jahrhunderts niemand mehr behauptet, dass dieses Gas überhaupt nicht mit organischen Verbindungen reagieren könne. Andererseits haben wir uns immer die Tatsache zunutze gemacht, Reaktionen, die wegen des Sauerstoffes nicht in Luft durchführbar sind, in einer sogenannten inerten Atmosphäre, nämlich unter dem Schutz eines Edelgases oder – viel billiger – unter Stickstoff, ablaufen zu lassen.

Dass molekularer Stickstoff mit Enzymen von Mikroorganismen, z. B. den Knöllchenbakterien der Leguminosen reagiert, haben wir schon lange zur Kenntnis genommen. Wir sprechen dabei aber von Stickstoff-*Assimilation*, brauchen also ein Wort, das sonst im Sprachschatz des Chemikers nicht vorkommt. Ist das nicht ein Zeichen dafür, dass wir hier primär gar nicht an eine chemische Reaktion des Stickstoffmoleküls denken – ist das ein «Rückstand» aus den Zeiten, als Chemie und Biologie sich noch wenig zu sagen hatten? Der nächste Schlag gegen den inerten Charakter des Stickstoffes kam vor 20 Jahren von den metallorganischen Chemikern. Das wurde sicher in der Chemie allgemein bekannt – doch auch das hielt wohl wenige Chemiker davon ab, empfindliche Reaktionen unter Stickstoff durchzuführen!

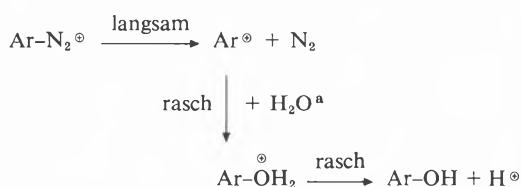
Der Mechanismus der Abspaltung von Stickstoff aus Diazonium-Ionen

Thomas Kuhn würde die Feststellung, molekularer Stickstoff könne gegenüber einfachen organischen Verbindungen als inert bezeichnet werden, ein Paradigma nennen: Man nimmt die Aussage als richtig an, ohne sie zu überprüfen – Generationen von Chemikern haben keinen Widerspruch dazu gefunden.

Anlass zur Beschäftigung mit diesem Paradigma gaben Untersuchungen an Diazonium-Salzen: Diese Verbindungen spalten in Lösung molekularen Stickstoff ab, die meisten aliphatischen Diazoniumionen äusserst rasch, aromatische bei Zimmertemperatur mit Halbwertszeiten von Minuten bis Stunden.

Der Stickstoff entweicht als Gas aus der Lösung; zurück bleibt ein Carbokation, z. B. beim Zerfall des Benzoldiazonium-Ions ein Phenyl-Kation. Dieses reagiert sehr rasch mit dem Wasser; es entsteht nach Abspaltung eines Wasserstoff-Ions ein Phenolmolekül.

Mechanismus A



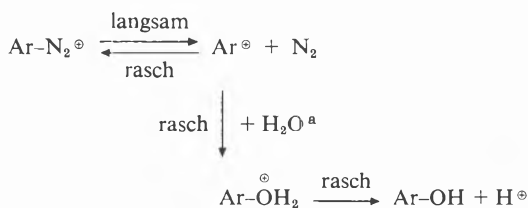
^a sowie andere Nukleophile, z. B. Br^{\ominus} .

Dieser Reaktionsweg wurde 1940 postuliert [10]; er wird im folgenden als «Mechanismus A» bezeichnet. Im Sinne von Poppers Theorie konnte der Mechanismus A unter anderem dadurch verifiziert werden, dass man bei Zusatz von Kaliumbromid zur wässrigen Lösung fand, dass neben Phenol auch Brombenzol gebildet wurde; dabei blieb aber die gemessene Geschwindigkeit der Abnahme der Konzentration von Benzoldiazonium-Ionen gleich. Dies lässt sich verstehen, wenn nicht nur Wassermoleküle, sondern auch Bromid-Ionen in der zweiten Stufe mit dem Phenyl-Kation reagieren. Wenn diese zweite Stufe sowohl mit Wasser wie mit Bromid-Ionen viel rascher ist als die Geschwindigkeit der ersten Stufe, dann entspricht die Geschwindigkeit der gesamten Reaktion derjenigen der ersten Stufe: Ob die zweite Stufe, z. B. hundert- oder tausendmal rascher ist als die erste, spielt auf die Gesamtgeschwindigkeit – nur diese wird gemessen – keine Rolle. Sobald ein Phenyl-Kation entstanden ist, reagiert es «sofort» weiter zu Phenol oder zu Brombenzol. Wenn etwa zwei Versuchsansätze mit gleichen Anfangskonzentrationen von Benzoldiazonium-Ionen, aber verschiedenen Konzentrationen von Kaliumbromid verglichen werden, so kann man feststellen, dass die Geschwindigkeit der Abnahme der Konzentration von Benzoldiazonium-Ionen in beiden Ansätzen gleich ist, dass aber die Menge gebildetes Brombenzol beim höhern Gehalt an Kaliumbromid grösser ist: Die Wahrscheinlichkeit, dass in der zweiten, raschen Stufe das Phenyl-Kation mit einem Bromid-Ion statt mit einem Wassermolekül reagiert, ist grösser, wenn die Konzentration von Kaliumbromid, d. h. von Bromid-Ionen, höher ist.

1952 berichteten *E. S. Lewis* et al. [11] jedoch über eine solche Diazo-Reaktion, bei der die Gesamtgeschwindigkeit bei Erhöhung der Bromid-Ionenkonzentration zunahm. Auch wir an der ETH fanden 1970 analoge Fälle, die mit dem Mechanismus A nicht vereinbar waren [12]. Lewis postulierte deshalb einen grundsätzlich anderen Mechanismus, bei dem als Zwischenprodukt keine Phenyl-Kationen gebildet werden, das Bromid-Ion aber bereits in der ersten Stufe das Diazonium-Ion angreift. Ein solcher bimolekularer Mechanismus war wohl mit den Versuchsergebnissen von Lewis vereinbar, nicht aber mit anderen Resultaten. Ein bimolekularer Mechanismus konnte deshalb zumindest keine Allgemeingültigkeit beanspruchen – gewisse Ergebnisse falsifizierten ihn sogar sehr wahr-

scheinlich überhaupt: Er stand im Widerspruch zur breiten Erfahrung auf diesem Gebiet.

Mechanismus B



a) vgl. Mechanismus A

Wie liess sich dieses Dilemma, diese «Krisensituation» nach *Th. S. Kuhn* lösen? Formell durch einen kleinen Pfeil in der umgekehrten Richtung der ersten Stufe von Mechanismus A! Man kann postulieren, dass das in der ersten Stufe gebildete Phenyl-Kation nicht nur mit Wasser, Bromid-Ionen usw. weiterreagieren, sondern auch das soeben freigegebene Stickstoffmolekül «einfangen» und damit ein Diazonium-Ion zurückbilden kann (= Mechanismus B). Aus der Kinetik mehrstufiger chemischer Reaktionen ergibt sich, dass dann die Bromid-Ionen-Konzentration die Gesamtgeschwindigkeit beeinflusst, wenn die Geschwindigkeit der genannten Rückreaktion mit Stickstoff grösser ist als diejenige des Phenyl-Kations mit dem Bromid-Ion.

Der Mechanismus B verstösst aber gegen das erwähnte – wohletablierte – Paradigma «Stickstoff ist inert»! Ausserdem muss man aus dem Mechanismus B schliessen, dass – bei gleichen Konzentrationen von molekularem Stickstoff und Nukleophilen (H_2O , Br^{\ominus} etc.) in der Lösung – die Geschwindigkeitskonstante des Phenyl-Kations gegenüber N_2 grösser sein müsste als gegenüber klassischen Nukleophilen!

All dies erscheint überraschend und unwahrscheinlich – also offensichtlich eine «Krisensituation»!

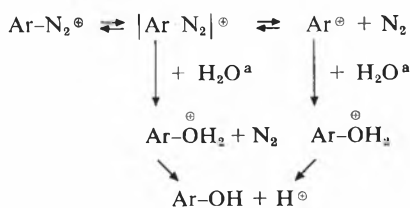
Für das Thema dieser Arbeit, nämlich für die Frage, ob psychologische Faktoren bei der Entwicklung wissenschaftlicher Erkenntnisse eine Rolle spielen, ist folgende Tatsache wesentlich: Ich brauchte 1973 mindestens zwei Monate, bis ich mich entschliessen konnte, den Mechanismus B einer experimentellen Prüfung zu unterziehen bzw. das genannte Paradigma durch ein chemisches Experiment zu falsifizieren! Es handelte sich dabei eindeutig um eine psychologische, nicht eine chemisch-wissenschaftliche Schranke: Dies entspricht Kuhns Hypothese, dass die meisten Wissenschaftler nicht versuchen, bestehende Theorien und Paradigmata zu bezweifeln oder gar durch eine Tat zu falsifizieren.

Dabei war das Experiment, mit dem Mechanismus B von A unterschieden werden konnte, im Prinzip *sehr* einfach! Man musste den Zerfall nicht mit gewöhnlichen Diazonium-Ionen, sondern mit solchen durchführen, in denen ein oder beide Stickstoffatome durch das Stickstoffisotop ^{15}N ersetzt sind; ausserdem musste

die Lösung von Anfang an Stickstoffmoleküle enthalten, die nur aus gewöhnlichen Stickstoffatomen aufgebaut sind. Lässt man diese Lösung von mit ^{15}N markierten Diazonium-Ionen zerfallen, so können die gebildeten Phenyl-Kationen entweder mit den eben abgespalteten markierten *oder* mit gewöhnlichen Stickstoffmolekülen Diazonium-Ionen zurückbilden. Falls der Mechanismus B – nicht aber A! – richtig ist, wird man nach einer gewissen Zeit unter den noch vorhandenen Diazonium-Ionen nicht nur markierte Ionen, sondern auch solche finden, die gewöhnlichen Stickstoff enthalten. Nun – dieses experimentum crucis wurde (schliesslich!) durchgeführt: Es bestätigte Mechanismus B, und, was viel interessanter war, es widerlegte das Paradigma «Stickstoffmoleküle reagieren nicht mit einfachen organischen Verbindungen» [13]. Damit war eine Phase, die Kuhn eine «Krisensituation» nennt, überwunden!

Was schloss sich daran an? Wir unterwarfen den Mechanismus B mehreren Popperschen Verifikations-/Falsifikationsprozessen! So zeigte es sich aus einer mathematischen Analyse von Reaktionsgeschwindigkeiten solcher Reaktionen, dass B nur in *erster* Näherung richtig war, da die erste Stufe nicht in einem, sondern in zwei Schritten abläuft: Wie in Mechanismus C dargestellt, ist das Phenyl-Kation erst das zweite Zwischenprodukt [14]. Dies waren aber wieder eindeutig Arbeiten, denen Kuhn den Charakter «normaler Wissenschaft» zusprechen würde.

Mechanismus C



^a vgl. Mechanismus A

$[\text{Ar N}_2]^{\oplus}$: Ion-Molekül-Paar

Die saubere Verifikation von Mechanismus C – vor allem die Differenzierung von B und von nicht weniger als *sechs* anderen Möglichkeiten, an den zwei quasi-stationäre Zwischenprodukte beteiligt sind – erforderte aber einen erheblichen experimentellen Aufwand und eine recht komplexe Anwendung von unkonventionellen Methoden der Auswertung von kinetischen Versuchsergebnissen mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Dabei waren uns die Mathematiker Prof. *H. Bühlmann* und Dr. *W. Maurer* vom Mathematik-Departement der ETH behilflich [15].

Das von uns gefundene Resultat liess sich auch mit Methoden der theoretischen organischen Chemie verifizieren: Gemeinsam mit Prof. *M. Simonetta* und seinen Mitarbeitern konnten wir zeigen, dass eine CNDO/2-Berechnung des Systems, das neben einem Benzoldiazonium-Ion noch 6 Wassermoleküle enthält, *zwei*

Energieminima (d.h. Zwischenprodukte) der C-N-Spaltungsreaktion voraussagt [16].

Im Grunde unerklärt und deshalb schwer verständlich ist jedoch die Tatsache, dass das Phenyl-Kation sowie seine am aromatischen Ring substituierten Derivate bis jetzt die einzigen einfachen Verbindungen sind, die mit Stickstoffmolekülen *in Lösung* reagieren.

Die Rolle des Zufalls bei wissenschaftlichen Erkenntnissen

Bei der besprochenen Abklärung der Frage, ob Stickstoff mit einfachen organischen Verbindungen reagieren könnte, spielte der Zufall eine geringe Rolle: Logische Überlegungen Popperscher Art führten zu einem anscheinend unwahrscheinlichen Schluss. Gegen seine experimentelle Prüfung standen durch konventionelle Vorurteile verursachte Hemmungen, also psychologische Faktoren im Wege. Die Resultate bauten logisch auf bestehenden «bewährten» Hypothesen auf; sie wurden aber durch *unkonventionelle* Gedanken ergänzt.

Daneben gibt es sicher noch den wissenschaftlichen Fortschritt *aus Zufall*.

Was eigentlich ein Zufall ist, ist m.E. schwer zu definieren. Wichtig ist jedoch, dass es immer und überall wieder Zufälle gibt. Entscheidend ist deshalb nicht ihr Auftreten an sich, sondern die Fähigkeit des Betrachters stutzig zu werden, auf dem geplanten Weg innezuhalten, auf den Zufall einzutreten und in ihm *mehr* zu sehen als eine vielleicht lästige und für das ursprüngliche Untersuchungsziel belanglose Nebenerscheinung. *Louis Pasteur* hat dies vor bald 100 Jahren wie folgt ausgedrückt: «Der Zufall verhilft nur dem zu Entdeckungen, der durch geduldiges Studium und unermüdliches Streben darauf vorbereitet ist» [17]. Andererseits kann man durch noch so intensives Streben eine Zufallsentdeckung nicht erzwingen. Ein gutes Beispiel dafür ist *Penicillin*, worüber *Alexander Fleming* schrieb: «Manchmal findet man, was man nicht sucht» [17].

Es ist vielleicht kein Zufall, dass dieser Satz über eine Zufallsentdeckung von einem Engländer stammt – und zwar aus einem sprachlichen Grund! Im Englischen gibt es das schwer übersetzbare Wort «serendipity». Es wird definiert als «an aptitude for making desirable discoveries by accident» [18].

Das Beispiel aus der eigenen Erfahrung, über das hier berichtet werden soll, hat bei weitem nicht das wissenschaftliche Gewicht wie die Entdeckungen Pasteurs oder Flemings. Es ist jedoch vielleicht für die Geschichte der Basler Farbstoffindustrie historisch interessant.

Es liegt bereits 29 Jahre zurück. Ende der vierziger Jahre hatte *Du Pont* eine neue Chemiefaser, *Orlon 81*, in den Handel gebracht. Sie war die erste Polyacrylnitrilfaser. Wie viele frühere und spätere Chemiefasern war sie kaum färbbar. *Du Pont* hatte zum Färben das

sogenannte Cuproionenverfahren entwickelt, bei dem das Textilmaterial zuerst bei Siedetemperatur mit einer Lösung von Cuprosalzen vorbehandelt wurde. Dadurch wurden die Fasern mit anionischen Farbstoffen, wie sie z.B. für die Wollfärberei gebraucht wurden, färbbar. Hypothetische Vorstellungen, geschweige denn exakte Untersuchungen über die chemischen Vorgänge bei diesem Verfahren hatte man nicht – übrigens ebensowenig wie über die Abwasserbelastung durch diese Kupfersalze!

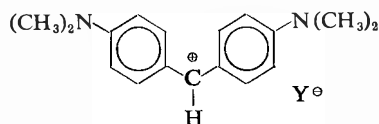
Es ergaben sich auch technische Probleme, da Cuproionen in Kupfer und Cupriionen disproportionieren. Mehrere Firmen arbeiteten an Verbesserungen, so in Basel die Sandoz AG, oder an Alternativen, so die Ciba Aktiengesellschaft. Im Rahmen dieser Arbeiten in der Farbenforschungsabteilung der Ciba hatte ich 1952 die Aufgabe, das Aufnahmevermögen von andern Metallsalzen als einwertigen Kupfersalzen auf Orlon zu studieren.

In jenen Jahren arbeitete an dem damals noch Physikalisch-Chemische Anstalt genannten Institut der Universität Basel PD *Hans Kuhn* am Elektronengasmodell, um damit Elektronenspektren konjugierter π -Elektronensysteme, besonders von Farbstoffen, deuten zu können.

Kataloge von sichtbaren und UV-Spektren gab es noch nicht; die Literaturangaben über einzelne Verbindungen waren dürftig, insbesondere über Extinktionskoeffizienten und Formen von Absorptionsbanden. *Hans Kuhn* musste deshalb die Spektren selbst messen. Dazu brauchte er reine Verbindungen.

Er erhielt sie u. a. von der Ciba. Dort hatte ich, neben andern Chemikern, den Auftrag, reinste Farbstoffe für *Hans Kuhn* herzustellen.

Darunter befand sich Michlers Hydrol, ein blaues Salz, das seit den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts bekannt und ein Zwischenprodukt zur Synthese von Di- und Triphenylmethanfarbstoffen gewesen war. Als Farbstoff war es jedoch technisch seit langer Zeit überholt.



Michlers Hydrol

So ergab es sich, dass *ein* Chemiker gleichzeitig auf dem gleichen Laborkorpus Orlonfasern mit Metallsalzen behandelte und für *Hans Kuhn* reines Michlers Hydrol herstellte, dass er also an *zwei* ganz verschiedenen Themen arbeitete!

Warum sollte ich deshalb nicht einmal eine *mixtura mirabilis* meiner beiden, einander so fremden Arbeitsgebiete machen? Also, etwas Orlonfasern in ein Reagensglas mit einer wässrigen Lösung von Michlers Hydrol! Nach 5 Minuten über dem Bunsenbrenner war das Orlon blau, die Lösung aber farblos! Die ganze

Menge Farbstoff war aus der Lösung auf das als unfärbbar angenommene Polyacrylnitril aufgezogen!

Nun waren die Metallsalze vergessen – nicht aber *Hans Kuhn*, er bekam sein Muster reines Michlers Hydrol! Das Hauptgewicht der weitem Arbeit lag in der Folge jedoch auf der gründlichen Prüfung der Beobachtung, dass Michlers Hydrol Orlon blau färbte. Innert kurzer Zeit konnte die Ciba ihren ersten Farbstoff zum Färben von Acrylfasern unter dem Namen Deorlinbrillantblau RL in den Handel bringen.

Bald wussten wir, was seitens des Farbstoffes das wesentliche Kriterium war, warum er auf Orlon aufzog: *Alle* kationischen farbigen Verbindungen hatten eine mehr oder weniger ausgeprägte Affinität zu diesen Fasern.

Dies erklärte, warum wenige Monate früher auch bei Du Pont ein alter, Basic Yellow genannter kationischer Farbstoff auf Orlon gefärbt werden konnte. Es ist erwiesen, dass auch das eine Zufallsentdeckung war [19]. Heute werden die vielen Acrylfasern, die es jetzt gibt, praktisch ausschliesslich mit kationischen Farbstoffen gefärbt. Das Cuproionenverfahren ist vollkommen in Vergessenheit geraten. Ohne kationische Farbstoffe hätten sich Acrylfasern nie den gegenwärtigen Marktanteil erobern können (1979: 19% aller Chemiefasern der Welt).

All das geht deshalb auf zwei gleiche, unabhängig voneinander gemachte Zufallsbeobachtungen zurück.

Ein *advocatus diaboli* – und ich glaube, es hat solche überall! – wird daraus die Frage ableiten: Wenn man in der Industrie, wie diese Beispiele zeigen, Erfolge mit Zufallsentdeckungen machen kann, wozu braucht man dann überhaupt noch systematische Forschung in der Industrie, geschweige denn Grundlagenforschung an den Hochschulen?

Solchen Advokaten kann man nicht mit grundsätzlichen Gedanken über den Sinn der Forschung Eindruck machen – aber zum Glück hat die Forschung in Industrie und Hochschule aus den genannten Zufallsentdeckungen nachträglich gezielte und echte Erkenntnisse erarbeitet: Es liess sich zeigen, dass die Färbbarkeit der Acrylfasern mit kationischen Farbstoffen auf einem chemischen Charakteristikum dieser Fasern beruht, das ursprünglich gar nicht beabsichtigt war: Zur Polymerisation von Acrylnitril wurde damals Kaliumpersulfat verwendet. Am Anfang jeder Polymerkette befindet sich deshalb ein Schwefelsäureesterrest, d. h.

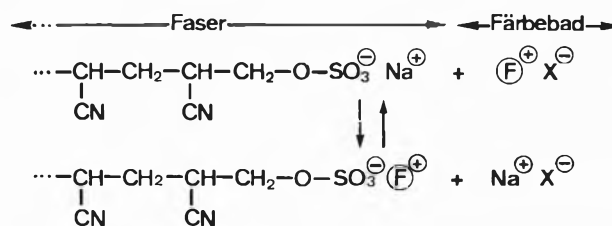


Abb. 2: Ionenaustauschmechanismus des Färbens von Polyacrylnitrilfasern mit kationischen Farbstoffen.

eine anionische Gruppe. Durch Untersuchung der physikalischen Chemie der Färbegleichgewichte liess sich später zeigen, dass der ganze Färbvorgang ein Ionenaustausch ist, bei dem die Gegenionen dieser anionischen Gruppen gegen die Farbstoffionen ausgetauscht werden (Abb. 2).

Die Anfärbbarkeit von Acrylfasern lässt sich deshalb durch Copolymerisation mit kleinen Mengen von anionischen und kationischen Monomeren in weiten Grenzen steuern.

Dies führte zur sog. differential dyeing technique, die besonders in der Teppichindustrie sehr wichtig geworden ist. Für die Teppichherstellung werden 2, 3 oder noch mehr Fasern verschiedener Anfärbbarkeit verwendet. Beim nachfolgenden Färben der ganzen Teppiche können in *einem* Durchgang ebensoviele verschiedene Farbtöne und -stärken erzielt werden, wie Fasern verwendet wurden.

Wäre es bei den zuerst besprochenen Zufallsentdeckungen einer Reihe von Farbstoffen geblieben, mit denen man Acrylfasern färben kann, so wäre diese Möglichkeit, in einem Färbvorgang mehrfarbig zu färben, kaum je gefunden worden. Sie wurde nur deshalb realisiert, weil Chemiker sich für die wissenschaftlichen Grundlagen ihres Tuns interessierten – oder, wie ich schon eingangs betonte, weil sie Freude an der Chemie hatten.

Schlussfolgerungen

Die in dieser Arbeit diskutierten zwei chemischen Reaktionen wurden sehr einfach und ohne in Einzelheiten zu gehen, beschrieben. Dahinter stecken zwei Absichten: Einerseits soll gezeigt werden, dass man auch bei komplexen Problemen von Zeit zu Zeit von den oft schwierigen Einzelfragen Abstand nehmen und versuchen soll, grundsätzliche Fragen der Chemie zu erkennen. Nur dann wird es gelingen, echte Schritte in Neuland tun zu können und nicht nur eine weitere wissenschaftliche Publikation («121. Mitteilung über XY») oder ein Patent zu veröffentlichen. Die «121. Mitteilung über XY» und das Patent sind nötig – aber wir sollten nicht nur daran, sondern auch an die grösseren Zusammenhänge denken!

Zweitens geben diese Beispiele einen kleinen Einblick in die Vorgänge, die in uns Menschen bei kreativen Tätigkeiten ablaufen. Dazu gehört die Entwicklung wissenschaftlicher Erkenntnisse.

Der psycholinguistische Exkurs über die Negation machte auf psychologische Barrieren aufmerksam, die den Falsifikationsprozess erschweren; das erste Beispiel aus der Chemie zeigte, wie sich eine solche Schwierigkeit äussert: Sie ist psychologischer Natur, da ihre Lösung chemisch-methodisch im Prinzip beim hier besprochenen Fall sehr einfach war. Kleine Schwierigkeiten in der Entwicklung wissenschaftlicher Erkenntnisse können und werden offensichtlich auf dem Wege von Poppers kritischem Rationalismus gelöst. Sobald

sie grösser sind, erfolgt häufig leider nichts, oder – seltener, aber besser – ein «unlogisch» ablaufender, nur psychologisch verständlicher Vorgang, eine sprunghafte Veränderung der Erkenntnisse, in Kuhns Worten eine «wissenschaftliche Revolution nach einer Krisensituation».

Das zweite Beispiel war andersartig: Keine allmähliche Anhäufung von Schwierigkeiten, keine Krisensituation, aber ein unvermuteter Zufall, vielleicht begünstigt durch unbewusstes Fehlen einer Scheu vor unkonventionellen Versuchen im Laboratorium.

Können wir diese Einstellung lernen? Ja und nein! Ich glaube, dass gerade der Chemiker hier in einer recht glücklichen Ausgangslage ist, besitzt er doch in seinem Beruf Voraussetzungen, die bereits Sigmund Freud und später der kürzlich verstorbene, berühmte Genfer Psychologe Jean Piaget als wichtig für die Entwicklung vom Kleinkind zum kreativen Erwachsenen erkannte: Freud spricht von einem Primär- und einem Sekundärprozess, Piaget unterscheidet 4 Stufen der Entwicklung. Die Primärentwicklung ist nicht rational, im Gegensatz zur logischen Sekundärentwicklung, in der äussere soziale, kulturelle und intellektuelle Einflüsse dominieren und die Primärprozesse zunehmend verdrängen. Für kreative, schöpferische Leistungen scheint eine Fähigkeit zum Wechsel, ein gelegentliches Zurückfallen auf kindliche Stadien (Regression), gepaart mit einer soliden Verwurzelung in der Reife des Erwachsenen wichtig zu sein.

Bietet uns nicht die Chemie sehr schöne Gelegenheiten zu solchen Entwicklungen? Hie und da einmal eine «verrückte Idee», ein fast alchemistisches Experiment, dann aber immer wieder die logisch-kritische Auswertung und der Gedanke daran, dass die Chemie eigentlich zu den exakten Wissenschaften gehört! Aber eben: In erster Linie muss man Freude an der Chemie haben!

Es gibt jedoch noch einen weiteren Gesichtspunkt, den wir gerade in der Schweiz nicht vergessen dürfen: Kürzlich erschien in einer Tageszeitung [20] eine Besprechung der Neuauflage eines Buches von *Lorenz Stucki* über die Geschichte der schweizerischen Wirtschaft und Industrie im 19. und 20. Jahrhundert [21]. Der Rezensent meint – und ich pflichte ihm vollkommen bei! –, dass man einige Schlussätze im Buch von Stucki «ingerahmt in Schulstuben, auch in die höhern Institute» hängen sollte. Diese Sätze lauten:

«Wirtschaftserfolg beruht heute ... auf den beiden Säulen Kapital und Qualität. Die *Qualität* ist die bei weitem wichtigere ... Die Anforderungen steigen ... Die Zukunft wird davon abhängen, ob das Land diesen Anforderungen gewachsen ist: Ob die Schulen ein allgemeines Volksbildungsniveau erzielen, das höher ist, als man es bei Rekrutenprüfungen und in der Medienpresse heute feststellt ... (und) ob das gesamte Erziehungswesen ... selbständig denkende, initiative, entscheidungsfähige und auch abenteuerfreudige Menschen hervorbringt. Solche Leute haben die Schweiz

viel grösser gemacht, als sie von Natur aus ist. Solche Leute braucht sie nötiger denn je.»

Literatur

- 1 *K. Popper*: Logik der Forschung, Julius Springer, Wien 1935 (8. Aufl. 1976).
- 2 *Th. S. Kuhn*: The Structure of Scientific Revolutions, University Press, Chicago 1962; Postscriptum 1969.
- 3 *I. Lakatos* und *A. Musgrave* (ed.): Criticism and the growth of knowledge, University Press, Cambridge, 1970.
- 4 *L. P. Williams*: in *Lakatos* et al. [3], S. 50.
- 5 *W. Stegmüller*: Theorie und Erfahrung. Theorienstrukturen und Theoriedynamik, Springer-Verlag, Berlin 1973.
- 6 Vgl. u. a. *G. Radnitzky* und *G. Andersson* (Hrsg.): Fortschritt und Rationalität der Wissenschaft, J. C. B. Mohr, Tübingen 1980;
Th. Nickles: Scientific discovery, logic, and rationality, D. Reidel Publ., Dordrecht 1980.
- 7 *P. C. Wason*: Quart. J. Exp. Psychol. 11 (1959) 92, Brit. J. Psychol. 52 (1961) 133.
- 8 *R. Hossain*: J. Verbal Learning and Verbal Behavior 12 (1973) 618.
- 9 *P. C. Wason* und *P. N. Johnson-Laird*: Psychology of reasoning, structure and content, B. T. Batsford, London 1962.
- 10 *M. L. Crossley*, *R. H. Kienle* und *C. H. Benbrook*: J. Amer. Chem. Soc. 62 (1940) 1400.
- 11 *E. S. Lewis* und *W. H. Hinds*: J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) 304.
- 12 *P. Burri* und *H. Zollinger*: Helv. Chim. Acta 56 (1973) 2204.
- 13 *R. G. Bergstrom*, *G. H. Wahl jr.* und *H. Zollinger*: Tetrahedron Lett. 1974, 2975.
- 14 *Y. Hashida*, *R. G. M. Landells*, *G. E. Lewis* und *I. Szele*: J. Amer. Chem. Soc. 100 (1978) 2816;
I. Szele und *H. Zollinger*: J. Amer. Chem. Soc. 100 (1978) 2811.
- 15 *W. Maurer*, *I. Szele* und *H. Zollinger*: Helv. Chim. Acta 60 (1979) 1079.
- 16 *A. Gamba*, *M. Simonetta*, *G. Suffritti*, *I. Szele* und *H. Zollinger*: J. Chem. Soc. Perkin II (1980), 493.
- 17 Zitiert nach *A. Koestler*: Der göttliche Funke. Der schöpferische Akt in Kunst und Wissenschaft, Scherz-Verlag Bern, 1966, S. 149.
- 18 Ich verdanke diesen Hinweis Prof. Dr. phil. *D. Frei*, Universität Zürich.
- 19 Nach einer freundlichen Mitteilung von Dr. *W. R. Remington*, Jackson Laboratory, E. I. Du Pont de Nemours, Wilmington, Del.
- 20 *M. E. Hodel*: Zürichsee-Zeitung, Nr. 21, S. 4, 27. Jan. 1981.
- 21 *Lorenz Stucki*: Das heimliche Imperium – Wie die Schweiz reich wurde. 2. Auflage, Verlag Huber, Frauenfeld 1981.

Research on Macromolecules at the ETH-Zürich. A Survey*

Pierro Pino

Technisch-Chemisches Laboratorium, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

1. Introduction**

The 100th anniversary of the birthday of *H. Staudinger* (23.3.1881–8.9.1965) will be celebrated at the Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (ETH-Z) on May 25th, 1981 with a Symposium on "Macromolecules Today" in which the present significance of macromolecules in different areas of science will be discussed.

Professor Staudinger was professor of chemistry at the ETH-Zürich from 1912 to 1926. During that time he conceived the idea that there are no theoretical limits for the size of molecules, and that the existence of long macromolecular chains could account for the extraordinary physical properties of some compounds like natural rubber and cellulose, as well as for some organic compounds like polystyrene which had been synthesized, but not fully characterized. This concept, which needed more than ten years to be universally

accepted, has had an enormous impact on research in many different fields. In fact, the rapid development of biochemistry in the last fifty years and the advent of a new field such as molecular biology would not have occurred without a clear conception of the existence of macromolecules. Furthermore, the development of synthetic polymers was based on the realization that macromolecules with 10^6 or more atoms could be synthesized, and that molecular structure controls the properties of the polymeric materials thus obtained. The present state of research in the field of macromolecules at the ETH Zürich is briefly summarized in the following text. Research in this field is being carried out mainly at the Institutes of Biochemistry, of Molecular Biology, and at the Departments of Physics and of Industrial and Engineering Chemistry.

2. Main Research Projects in Macromolecular Science at the Institutes of the ETH-Z

a) Institute of Biochemistry*

In this very year, 1981, the laboratory of biochemistry of the ETH-Zürich celebrates its 25th anniversary. For

* This survey has been collected and edited by Prof. P. Pino, Chemisch-Technisches Laboratorium, ETH-Z. The names of the coauthors are given in footnotes to the corresponding chapters.

** By Prof. Dr. P. Pino

* By Prof. K. H. Winterhalter

the first chair in this discipline *Carl Martius* from Germany was appointed.

In the beginning biochemistry was considered in many places to be a subspecialty in chemistry. But in the past quarter of a century biochemistry has developed into an independent field of enormous dimensions. Modern biochemistry has its ramifications equally in Biology, Pharmacology, Chemistry and Medicine. As no biochemical institute has the means to cover the entire vast subject, the staff of our laboratory follows, in mutual agreement, the concept to focus on membrane biochemistry. The four sections of the institute have the following specific research interests:

Biochemistry I (Prof. *K.H. Winterhalter*, since 1977, successor of Professor *Carl Martius* emerited in 1976): Oxygen in Biological Systems and Cytoskeleton.

Biochemistry II (Prof. *G. Semenza*, since 1969): Resorption of Mono- and Oligosaccharides across the gut wall.

Biochemistry III (Prof. *E. Carafoli*, since 1974): Regulation of Calcium metabolism in the cell and its organelles.

Biochemistry IV (PD Dr. *R.J. Cherry*): Mobility of proteins in natural and artificial membranes.

(Oberassistent Dr. *A. Cogoli*): Mechanism of activation in lymphocytes and effect of conditions in outer space on biological systems (the latter in cooperation with ESA and NASA).

(PD Dr. *H. Hauser*): Structure determination on a molecular level in both artificial and biological membranes.

Biochemistry elicits vivid interest in undergraduate and PhD students and the laboratory profits from the interactions with these young scientists a great deal. Only two of the above mentioned teachers are Swiss citizens. This implies that the Federal Institute of Technology is still, true to its tradition, attractive for scientists from abroad. Alternately the laboratory for biochemistry has excellent working relationships with numerous biochemistry institutes both in Switzerland and in foreign countries.

Biochemistry is presently in a phase of rapid expansion. Therefore the coming decades are apt to bring many new developments and continuing challenges.

*b) Institute of Molecular Biology and Biophysics**

In the institute of molecular biology and biophysics (founded 1970) research is concentrated on the structure-function relationship of peptides, polypeptides and proteins. In the various research projects of the institute three groups are involved: two in the field of molecular biology (Prof. *R. Schwyzer*, Prof. *H. Zuber*) and one in biophysics (Prof. *K. Wüthrich*).

The group 'Informational Biopolymers and Polypeptide Hormones' (Prof. *Schwyzer*) is concerned with the

application of synthetic methods in the field of polypeptides and polynucleotides to biological problems. Since our early work on the conformation of cyclic peptides (1958) and the organization of information in linear peptide agonists (1963), we have been studying the causal relationships between primary structure, conformation, receptor interaction, and biological activity of peptides of the endocrine and nervous system. New concepts, like the deployment in space of groups of individual agonist molecules, and the use of artificial spacefilling and hydrophobic amino acids, are leading to new insights into the mechanism of peptide-receptor interactions and the localization of receptors in cells and tissues. In addition, physical methods developed in this group are being used to study the direct interaction between peptides and lipid bilayer membranes. We hope that the combination of these methods and concepts, developed in our laboratory, will further increase our knowledge in the fields of molecular pharmacology and physiology.

In the present research projects of the group "protein structure and enzymology" (Prof. *H. Zuber*) two main topics are in the center of interest. On the basis of primary structure analysis, protein chemistry and enzyme kinetics the structural and functional particularities of thermophilic enzymes are studied. In this context comparative studies on thermophilic and mesophilic enzymes are primarily focussed on the relationship between thermostability and enzyme activity. These investigations should indicate how biologically active proteins and whole organisms adapt to different environmental temperatures. The second project is concerned with the structure of pigment-protein-complexes involved in the primary processes of photosynthesis. The knowledge of these structures is a fundamental condition for full understanding of the process of photosynthesis. In this context, the primary structures of the light-harvesting pigment-protein complexes from Cyanobacteria (phycobiliproteins) and from photosynthetic bacteria are determined. In addition the amino acid sequences of the polypeptides of the reaction centers are established. The general object of these investigations is to understand the molecular structure of these energy harvesting, transducing and converting pigment-protein complexes.

The research in the field of molecular biophysics (Prof. *K. Wüthrich*) is focussed primarily on various aspects of biopolymer conformation. The current projects include studies of static and dynamic features of the three-dimensional structures of polypeptide chains in solution and bound to lipid matrices. Experimental techniques available for these investigations are the analytical ultracentrifuge, optical absorbance and fluorescence spectroscopy, circular dichroism spectroscopy, electron paramagnetic resonance and nuclear magnetic resonance spectroscopy. High field high resolution NMR has a particularly important role in our experimental investigations, and we are also engaged

* By Prof. *H. Zuber*

in the development of new NMR methods for macromolecular studies. For the structural analysis the spectroscopic data are complemented by theoretical studies, in particular with the use of the "Zentrum für Interaktives Rechnen" (ZIR). The biological systems under investigation include the polypeptide hormones glucagon and melittin in solution and bound to lipid-water interphases, protease inhibitors from mammalian species and from snake venom, neurotoxins and cardiotoxins from the venoms of snakes, scorpions and sea anemones and a variety of c-type cytochromes from different, evolutionarily related species. A common interest in all the different projects is to obtain new data on correlations between internal mobility and functional properties of the proteins.

c) *Department of Physics* *

A small research group in the laboratory of solid state physics (Professor *W. Känzig* and two coworkers) investigates the aggregation of biomacromolecules using the technique of quasielastic light scattering. Extensive experiments on the transition of fibrinogen to fibrin have been undertaken in close cooperation with the department of internal medicine of the University of Berne (Professor *P.W. Straub*). The hydrodynamic parameters of fibrinogen and of the fibrin monomer turned out to be the same. The polymerization of fibrin prior to gelation was studied. In the early stage the rod like molecules aggregate end-to-end, whereas later staggered overlap takes over. A significant difference between thrombin-induced polymerization and Reptilase induced polymerization occurs only beyond the sol-gel-transition. A mathematical theory of coagulation has been worked out in the group of Professor *W. Baltensperger* at the Institute of Theoretical Physics.

d) *Department of Industrial and Engineering Chemistry* **

Research on synthetic macromolecules at the "Technisch-Chemisches Laboratorium" began in 1952 when Professor *H. Hopff*, who had made important contributions in the field of vinylpolymers and of polyethylene at BASF, was appointed professor of industrial organic chemistry. He enlarged the polymer group in 1962 by appointing Professor *H.-G. Elias*—now Director of the Midland Macromolecular Institute, Michigan (USA)—who integrated Professor Hopff's research in the field of the synthesis of high polymers with his research on the physicochemical properties of macromolecular compounds in solution. Furthermore, a group working in the field of natural and synthetic fibers was created under Professor *H. Zollinger*.

A chair of macromolecular chemistry was established after Professor Hopff's retirement. Professor *P. Pino* was appointed and charged with the task to further the development of this field at the school. According to

his concept, approved by the school in 1969, three main directions were to be developed in teaching and research: Macromolecular Chemistry (including synthesis and characterization of macromolecular compounds), Polymer Physics (of particular significance for material science and the physical fundamentals of polymer technology), and Biopolymers. The latter was necessary to provide basic education for the undergraduate and graduate students of the faculty of chemistry, emphasizing the relationship between structure and properties of natural polymers.

Professor *J. Meissner* was appointed to the chair of polymer physics in 1974; he was formerly associated with the BASF Research Laboratory.

Professor *P.L. Luisi* who, after a period spent with Professor *M. Volkenstein* in Leningrad working on conformational equilibria in synthetic polymers, had completed his education by working with Professor *S. Bernhard* at the University of Oregon in the USA, was appointed to the second chair of macromolecular chemistry to take care of teaching and research in the field of biopolymers.

d.1) *Section of Polymer Science*

I. *Macromolecular Chemistry* *

– *Structural Isomerism Phenomena in Condensation Polymers* (*P. Pino, G.P. Lorenzi, U.W. Suter*) (In collaboration with the group of Polymer Physics)

This project concerns the investigation of the effect of structural isomerism on the physical properties of condensation polymers. The theory of the polycondensation of non-symmetric monomers with symmetric monomers has been developed, and structurally ordered and non-ordered polyamides have been synthesized. The structural order not only influences crystallinity of the polymers, as expected, but ordered and non-ordered polyamides show different properties in the glassy state (e.g. mechanical properties, solubility, water adsorption). The research continues on different classes of condensation polymers, such as polyesters and polyureas.

– *Conformational Equilibria of Polymers and Oligomers in Solution* (*P. Pino, G.P. Lorenzi, U.W. Suter*). (In collaboration with the group of Biopolymers.) The conformation of macromolecules in solution substantially determines the chemical reactivity and the physical properties of the polymer-solvent systems. The investigations are particularly difficult because of the great number of atoms forming the chains and of the large number of possible conformers. Both experimental and theoretical approaches have been used. As experimental tools, optical activity, depolarized Rayleigh scattering, Kerr-effect, and epimerization equilibrium constants have been used. As polymeric systems, optically active poly- α -olefins

* By Prof. *W. Känzig*

** By Prof. *P. Pino*

* By Prof. *P. Pino*

and polyvinylketones, as well as polymers of non-chiral monomers as polypropylene, polystyrene and poly-*t*-butyl vinylketones are presently investigated. Also under study are different series of stereo-co-oligomers with alternating α -amino acid residues of opposite configuration.

– *Mechanism of Stereoregulation in Stereospecific Polymerization of α -olefins (P. Pino)*

The significance of this research is not only connected with the attempts to obtain more active and more stereospecific catalysts for the polymerization of α -olefins, but also with the attempts to understand the factors which allow a stereospecificity of the polymerization reaction of over 99% and which might be applied to other stereospecific syntheses in organic chemistry. The discovery of supported catalysts ($\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$) has opened new perspectives to approach the problem of the structure of active catalytic centers producing polymer chains with different stereoregularities. By using propylene and racemic α -olefins as monomers and optically active Lewis bases as agents which control polymer stereoregularity, it has been experimentally demonstrated that the catalysts consist of catalytic centers having different structures. Furthermore, it has been shown that stereoregulation occurs with at least two different mechanisms, the first one involving an activation of non-stereospecific catalytic centers by addition of the Lewis base, the second one involving a modification of catalytic centers by complexing a Lewis base.

II. Polymer Physics *

The research area of the polymer physics group is polymer melt rheology which, at least for thermoplastics, connects the polymer structure with fluid dynamics and the processing behaviour of polymers and, by means of molecular orientations due to the rubber elasticity of the melts, with the anisotropy of the physical properties of the resulting solids and with the technological end-use characteristics.

The central problem in rheology is the formulation of the "correct" constitutive equation which expresses the stress at some instant as a function of the deformation history up to this instant. Non-linear continuum mechanics has derived a general formalism for this equation, and molecular theories, based on first principles, are in the early stage of development. Due to the non-linear, rubberlike, viscoelastic behaviour of polymeric liquids conceptionally new experimental investigations are necessary, also for further progress in the different aspects of theory. In addition the more conventional methods have to be improved in accuracy and sensitivity in order to apply them increasingly for the structure analysis in polymer chemistry.

Consequently, the present research projects of the

polymer physics group are closely connected with new experimental developments:

- *For the uniaxial extension of polymer melts*, a new rheometer was built with exceptional properties: at 150°C, a branched polyethylene melt (LDPE) was extended at constant strain rate $\dot{\epsilon}_0$ up to total strains in the HENCKY measure of $\dot{\epsilon} = 7$ which corresponds to a stretch $\lambda = 1100$. Quality parameters for the test performance had to be defined and were determined experimentally for each test because at large total strains only tests with excellent performance give reliable results. Except for very small strain rates $\dot{\epsilon}_0$ where the melt response is linearly viscoelastic, no equilibrium stress could be found in the whole range of ϵ investigated, instead there was a maximum followed by a decrease. This result indicates that, even up to large strains, a rheologically steady state of flow does not exist. This finding was confirmed by measuring the corresponding recoverable portion of the total strain.
- Another rheometer was built for the *extension of small samples* (total mass approximately 1 g) in order to investigate correlations between the chemical structure and the rheological properties of the melt. A series of polystyrene specimens of narrow molecular weight distribution but different molecular weight was prepared (total batch mass 70 g), and one of the first intentions is to find the mixing rule for the linear viscoelastic and the onset of the non-linear behaviour of welldefined mixtures prepared from these specimens.
- The behaviour of polymer melts under *biaxial extension* is of theoretical as well as of technological interest. In order to replace the conventional "bubble-inflation-technique", a new rheometer was developed, and homogeneous equibiaxial extensions of a polyisobutylene sample could be performed up to very large total strains: The sample thickness of originally 5 mm was reduced by the equibiaxial extension down to 12 μm . The resulting stresses allow one to compare the biaxial behaviour with the behaviour in shear and uniaxial extensional flows. Due to the modular design of this new rheometer, other modes of extensional deformation can be performed. With a slight modification of the "rotary clamp" design the total state of stress, e.g. in planar extension ("pure shear"), can be measured. From the stress components in different directions conclusions follow concerning the structure of the constitutive equation and the different material functions involved.
- *For polymer melt fluid dynamics* studies the Laser Doppler Velocimetry was applied for the first time to flows above room temperature (150°C). The velocity vector field at the entrance of a slit die and within the die was measured (measuring volume $30 \times 30 \times 100 \mu\text{m}$) for a polyethylene melt in the laminar flow region. For the melt entering the die,

* By Prof. J. Meissner

conclusions from the space derivatives of the velocity field follow for the deformation history which is largely extensional. At present, modifications to the flow system are made in order to study the entrance flow in capillaries of circular cross-section.

III. Biopolymers*

Two main directions of research activity are pursued by the group (*P.L. Luisi, V. Rizzo, H. Jäckle, R. Wolf*)

a) The search for new applications of enzyme catalysis and

b) The modification (by synthetic or enzymatic means) of biopolymers in order to achieve new chemical properties and reactivity.

a) With respect to enzyme applicability, there exist two main interests: The first is the study of enzymes which are solubilized in apolar solvents by means of reversed micelles (enzymes retain their activity in a medium which is composed of up to 99% isooctane). Presently, the applicability of such systems to the catalytic transformation of water insoluble substrates (as for example lipids, steroid and long-chain olefins) is under investigation. The structure of the protein-containing reverse micelles is also under study.

The other interest lies in the use of proteolytic enzymes as catalysts for the synthesis of structurally ordered polypeptides. The advantage of this method is that the reaction proceeds under very mild conditions, and that even with racemic starting material, only residues with L-configuration are present in the products. This technique can be of special value to the pharmaceutical and food industry.

b) Also in the study of chemical properties of modified proteins there are two main lines. The first one involves thioredoxin. This protein is composed of 108 amino acids, and possesses a reactive disulfide bond between residues 32–35. The protein can be chemically cleaved into fragments 1–37 and 38–108 or enzymatically into fragments 1–73 and 74–108. Currently, attempts are being made to shorten or lengthen, via chemical and enzymatic techniques, fragments 1–37 and 1–73. This is being carried out on the one hand, to determine the influence of the length and conformation of the polypeptide chain upon the reactivity of the reactive disulfide bond, and, on the other hand, to determine the minimal length which an open polypeptide chain may have in order to acquire a globular folding. Small model co-oligopeptides are also used in this research in order to establish some of the main factors responsible for the conformational equilibrium in solution. The other interest of research involves proteins which are modified *via* the linkage to synthetic polymer chains. By this way, properties such as transport, solubility, proteolytic stability, as well as thermal and pH-stability of enzymes and proteins can be improved.

Presently, we are utilizing insulin as a model compound

for globular proteins, using polyethylenglycol as the polymeric linking agent.

d.2) Chair of Dyestuff and Textile Chemistry*

Before 1960 all professors of industrial organic chemistry at the ETH (a professorship created in 1890) worked partly or exclusively on dyestuffs and on their application to textile fibres. Textile fibres consist of macromolecules; in the application of dyes and other low molecular weight chemical compounds in textile finishing operations, fibrous macromolecules interact, chemically and physically, with these compounds. Up until 1960, very little work on such interactions was carried out at the ETH and at almost all other research institutions around the world. Since 1960, however, research in this area is the centre of interest in textile chemistry at the ETH. For example, it could be demonstrated in the Sixties that hydroxyl groups of the cellulose chains of cotton reactive dyes and crosslinking reagents form covalent bonds, and the particular hydroxyl groups were identified. Further, the stability of the bonds towards hydrolysis as a function of the pH values of aqueous buffer solutions was determined (*H. Zollinger*). Previously, chemists had not taken covalent bond formation into consideration at all.

At present, research on textile fibres at the ETH concentrates on the following subjects:

– Mechanism of Diffusion of Dyes in Fibres and Films

There are two theories concerning the mechanism of diffusion of dye molecules, ions, and other small chemical compounds from an aqueous solution into solid polymers: the pore diffusion model and the segmental motion (of polymer chains) model. The first is more probable for hydrophilic, swellable polymers with fibrillar structure such as cellulose and proteins, the second more important for hydrophobic fibres with relatively low glass transition and low melting temperatures such as polyethyleneterephthalate and (perhaps) polyamides and polyacrylonitrile. At present, diffusion measurements of cationic dyes on polyacrylonitrile fibres containing well defined volume fractions of pores in the dry *and* wet state allow the applicability of the pore diffusion model to be tested (*H. Zollinger, U. Meyer*).

In another project, the influence of anionic charges of cellulose containing carboxylate groups on the rate of diffusion of anionic dyes is being studied (*P. Rys*).

– Thermodynamics of Dyeing Equilibria

Dyeing of fibres which contain ionic charges on the macromolecules is basically a gegenion exchange process if ionic dyes are used. Superimposed on this process are sorption processes of small additional ions, e.g. ions of buffers used to keep the pH-values constant. Furthermore, many types of macromolecules used for fibres contain *various* types of acidic

* By Prof. *P.L. Luisi*

* By Prof. *H. Zollinger*

or basic groups, e.g. polyacrylonitrile contains $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$ and $-\text{COOH}$ groups, i.e. acidic groups with different acidities (pK_a). The conditions (e.g. pH) under which cationic dyes interact with these groups of the macromolecules, and the extent of this interaction are under investigation (*H. Zolinger, U. Meyer*).

– *Oxidation Degradation of Cellulosic Fibres in Bleaching Operations*

Cotton can be damaged seriously by oxidative degradation when bleached with H_2O_2 in the presence of certain metals and metal ions. The active oxidation reagent under such conditions and the position of attack at the cellulose chain is being studied (*U. Meyer*). In the context of this report it is interesting to note that no basic research on this problem has been carried out since *Staudinger's* original work in the Twenties!

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.

The Excess Enthalpies and Volumes of Mixing of 3-Methylhexane with Carbon Tetrachloride*

Miss Kim Quang Do, Bernard Powell and Fritz Stoeckli**

Chemistry Department of the University, Av. de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel

Abstract

The functions H^E and V^E have been measured between 293.15 and 303.15 K for the mixtures of (\pm), (+) and (–) 3-methylhexane with carbon tetrachloride, using improved calorimetric and dilatometric systems. As expected, it is found that the excess functions are identical for the optical isomers, within experimental error.

The present work is a continuation of the calorimetric and volumetric study of liquid mixtures, initiated in this laboratory by *C. G. Boissonnas* over 30 years ago. The general purpose is to provide accurate data on a variety of systems, within the framework of thermodynamics of liquid mixtures [1, 2].

Experiments were carried out with a calorimeter similar to a model described earlier by *Boissonnas* and *Fernandez* [3], with the following modifications:

(a) In the present design, the calorimeter is U-shaped, with a filling capillary entering centrally at the lowest part of the U. This modification, along with the mixing technique, ensures complete mixing of the components.

(b) The calorimeter heater, now a fine Nichrome resistance of approximately 125 ohm, is wound around the outside of the body.

(c) The total volume of the calorimeter has been greatly reduced (less than 100 g when filled with mercury), which allows a more accurate weighing and also reduces the heat capacity of the system (glass, mercury and the liquid mixtures).

* Received February 25, 1981.

** Author to whom communications should be sent: Prof. Dr. F. Stoeckli.

The dilatometer, similar in design to the model described by *Boissonnas* et al [4], has also been modified in a similar way, so that the weighing of the components is more accurate.

The calorimeter was tested with the standard system n-hexane + cyclohexane at 298.15 K [5].

For the dilatometer, the system carbon tetrachloride + cyclohexane at 293.15 K [6] was used. The results are in good agreement with the sets of values found in the literature [5, 6], which fully justifies the modifications in the original designs. The experimental results for the enthalpies (H^E) and the excess volumes (V^E) are shown in fig. 1 and 2. All data were fitted to expressions of the type

$$H^E \text{ or } V^E = x(1-x) \sum_{n=0}^3 A_n(1-2x)^n \quad (1)$$

where x represents the mole fraction of the heavier component. The values of parameters A_0 to A_3 are given in tables 1–2, with the standard deviations σ .

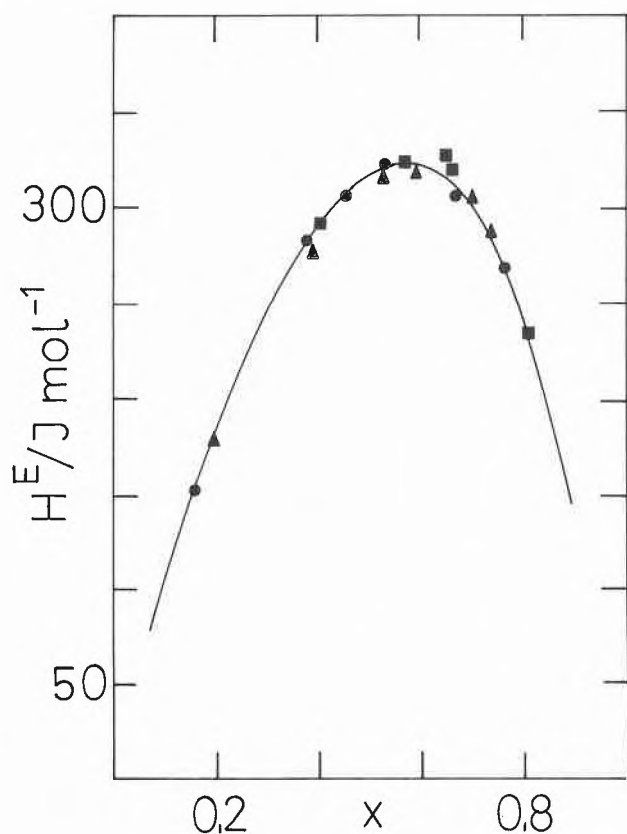
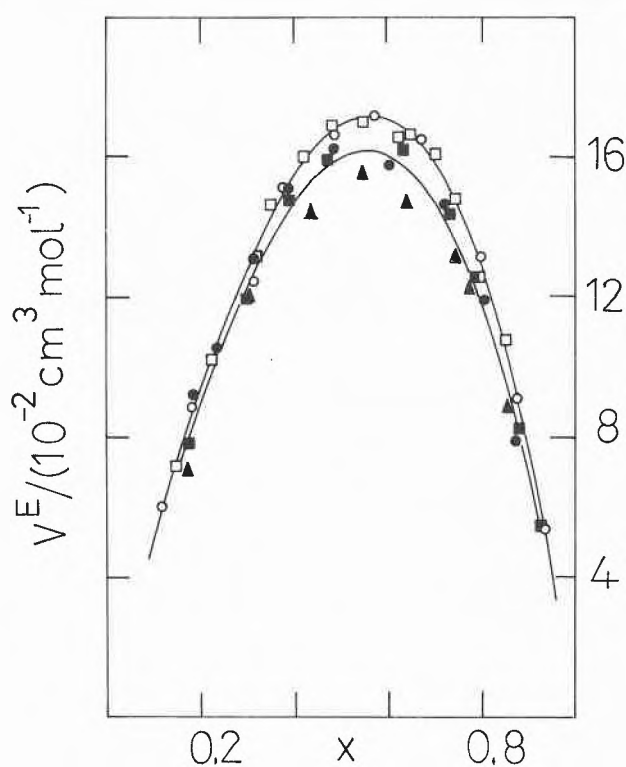
As expected, the experimental results for the enthalpies of mixing of (\pm), (+) and (–) 3-methylhexane with CCl_4 at 303.15 K are identical, within experimental error. In the case of V^E slightly smaller values were found with the (+) isomer, but the discrepancies are not large enough to be significant. Since the corresponding H^E values show no deviation, it may be assumed that the differences in the excess volumes are

Table 1: Parameters A_n for H^E , according to eq. (1), and standard deviations σ .

System	$t/^\circ\text{C}$	A_0	A_1	A_2	A_3	$\sigma/(\text{J mol}^{-1})$
1. $n\text{-C}_6\text{H}_{14} + c\text{-C}_6\text{H}_{12}$	25	874.4	266.6	–	–	3.1
2. (\pm) 3-methylhexane + CCl_4	30	1265.0	–206.3	208.3	–231.1	1.8
3. $(-)$ 3-methylhexane + CCl_4	30	1282.1	–421.1	–133.2	–	3.9
4. $(+)$ 3-methylhexane + CCl_4	30	1239.7	–383.0	331.8	–	1.4
5. 2, 3 and 4 combined	30	1265.5	–365.1	145.2	204.6	4.1

Table 2: Parameters A_n for V^E , according to eq. (1), and deviations σ .

System	$t/^\circ\text{C}$	A_0	A_1	A_2	A_3	$\sigma/(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$
1. $c\text{-C}_6\text{H}_{12} + \text{CCl}_4$	20	0.6474	0.0312	–0.0702	–0.1494	0.001
2. (\pm) 3-methylhexane + CCl_4	20	0.6690	–0.2125	0.0389	0.0881	0.002
3. $(-)$ 3-methylhexane + CCl_4	20	0.6753	–0.1610	0.0139	–	0.002
4. (\pm) 3-methylhexane + CCl_4	30	0.6511	–0.1215	0.0402	0.0398	0.003
5. $(-)$ 3-methylhexane + CCl_4	30	0.6513	–0.1997	–0.0005	0.0772	0.002
6. $(+)$ 3-methylhexane + CCl_4	30	0.6080	–0.1332	0.0054	–0.0808	0.001
7. 2 and 3 combined	20	0.6729	–0.1708	–0.0229	–	0.002
8. 4, 5 and 6 combined	30	0.6418	0.2013	–	–	0.005

Fig. 1: Enthalpies of mixing of $(+)$, $(-)$ and (\pm) 3-methylhexane with CCl_4 at 303.15 K (\blacktriangle , \blacksquare and \bullet respectively). Mole fraction x corresponds to CCl_4 .Fig. 2: Volumes of mixing of $(-)$ and (\pm) 3-methylhexane with CCl_4 at 293.15 K (\square and \circ respectively) and of $(+)$, $(-)$ and (\pm) 3-methylhexane with CCl_4 at 303.15 K (\blacktriangle , \blacksquare and \bullet respectively). Mole fraction x corresponds to CCl_4 .

due to the presence of a small and undetected impurity in the $(+)$ isomer. As pointed out by *Sturtevant* [7] for example, V^E can be very sensitive to small amounts of impurities. The results for the mixtures of $(-)$ 3-methylhexane with the racemate at 303.15 K indicate that both H^E and V^E are equal to zero at all concen-

trations, within experimental error. These experiments may be regarded as tests for the purity of the isomers and the accuracy of the equipment.

Materials:

Carbon tetrachloride and (\pm) 3-methylhexane were supplied by Fluka AG, Switzerland, with stated purities of better than 99,5%. The $(+)$ and $(-)$ isomers of 3-methylhexane were

synthesized in our Institute, following the methods of *Easton* and *Hargreaves* [8] and of *Levene* and *Marker* [9], respectively. As shown by GLC, both isomers had a purity of better than 99,5%. All products were dried over Sikkon (Fluka AG, Switzerland) for 24 hours, redistilled and outgassed prior to use.

References

- 1 *J.S. Rowlinson*: Liquids and Liquid Mixtures, Butterworths, London 1969.
- 2 *D. Fenby, R. Khurma, Z. S. Kooner, T. E. Block, C. M. Knobler, J. Reeder* and *R.L. Scott*: Aust. J. Chem. 33 (1980) 1927-41.
- 3 *C. G. Boissonnas* and *J. G. Fernandez-Garcia*: Helv. Chim. Acta 49 (1966) 854.
- 4 *C. G. Boissonnas, M. Diaz d'Almeida* and *J. G. Fernandez-Garcia*: Helv. Chim. Acta 53 (1970) 1389.
- 5 *M.L. McGlashan* and *H. F. Stoekli*: J. Chem. Thermodynamics 1969, 589; *K.N. Marsh* and *R.H. Stokes*: *ibid.*, 223; *G. C. Benson* and *S. Murakami*: *ibid.*, 559.
- 6 *M. Diaz-Peña* and *M.L. McGlashan*: Trans. Faraday Soc. 57 (1961), 1511; *A. Bellemans*: Bull. Soc. Chim. Belge 66 (1957) 636; *J. A. Gray* and *S. E. Wood*: J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) 3729.
- 7 *P. A. Lyons* and *J. M. Sturtevant*: J. Chem. Thermodynamics 1969, 201.
- 8 *B. C. Easton* and *M. K. Hargreaves*: J. Chem. Soc. 1959, 1413.
- 9 *P. A. Levene* and *R. E. Marker*: J. Biol. Chemistry 91 (1931) 697.

Vortragsreferate

Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes bei der Firma Siegfried AG, Zofingen

Nachfolgend publizieren wir die Autoreferate der anlässlich der letzten Wintertagung am 27. Februar 1981 bei der Firma Siegfried AG, Zofingen, gehaltenen Vorträge:

Arzneimittelpflanzen im Wandel der Zeit

B. Siegfried (Siegfried AG, CH-4800 Zofingen)

Früheste Zeugen verwendeter Arzneipflanzen sind aus alten Hochkulturen bekannt. So unter anderen Ephedra, Nachtschattengewächse, wie Alraune, Stechapfel, Bilsenkraut, Tollkirsche, ferner Ginseng, Hanf, Chinesischer Rhabarber, Schlafmohn und Kamille. Die beiden letztgenannten Pflanzen wurden auch in schweizerischen Pfahlbauten gefunden.

Das Vorkommen von Arzneipflanzen ist an verschiedene Klimata und Bodenverhältnisse gebunden. So finden wir viele Arzneipflanzen noch in ihren ursprünglichen Regionen.

Im Laufe der Zeit jedoch wurden viele Arzneipflanzen in Kultur genommen, um die Qualität zu verbessern, um dem vermehrten Bedarf zu genügen:

Pfefferminze, Kamille, Fingerhut und viele andere mehr.

Über die *Heilwirkung* einer Arzneipflanze hatte man über Jahrhunderte mythische Vorstellungen und stützte sich auf gewisse Theorien. Die Entwicklung der Chemie bot dann im 19. Jahrhundert die Möglichkeit der Wirkstoffisolierung und deren Konstitutionsaufklärung. Noch heute bestehen neben naturwissenschaftlichen Auffassungen auch geisteswissenschaftliche Ansichten über die Begründung der Wirksamkeit.

Die *Qualität* einer Arzneipflanze wird bestimmt durch Identität, Reinheit und Gehalt oder Wirkwert. Die Kräuterbücher des 15. bis 17. Jahrhunderts beschrieben die Drogen – dem Stand der damaligen Kenntnisse entsprechend – nur ungenau, was zu einer exakten Identifizierung nicht genügte. Erst die eigentlichen Gesetzbücher, vorerst städtische, kleinstaatliche, dann nationale und internationale – die Pharmakopöen – brachten amtliche Prüfvorschriften. Anfänglich war es eine einfache, organoleptische Beurteilung wie Aussehen, Farbe, Geruch und Geschmack.

Die weitere Entwicklung brachte sodann neben mikroskopischen pflanzenanatomischen Kriterien, histochemische Reaktionen, Farbreaktionen auf Inhaltsstoffe, gravimetrische und titrimetrische quantitative Erfassung der Wirkstoffe und als enorme Bereicherung der Pflanzen-Analytik die chromatographischen Methoden in all ihren Formen.

Bedeutung: Die Landespharmakopöen verschiedener Zeitepochen waren und sind der Spiegel des Arzneischatzes, also auch des pflanzlichen. Betrachten wir die Zeitspanne der letzten 100 Jahre in der Schweiz, sehen wir eine deutliche Verschiebung von den Pharmaka des Naturreiches (pflanzliche, tierische, mineralische) zu den synthetischen organisch-chemischen Stoffen. Trotzdem sind von den offiziellen Arzneidrogen von 1880 noch etwa zwei Drittel im heute gültigen Arzneibuch anzutreffen und die Europäische Pharmakopöe normiert über 25 pflanzliche Drogen. Die Arzneipflanze hat, gesamthaft gesehen, an Bedeutung keineswegs verloren.

Die heutige Bedeutung der Arzneipflanze kann wie folgt umschrieben werden:

Sie wird verwendet

- in Form ihrer an Wirkstoffen reichsten Organe wie Wurzeln, Blätter, Blüten, Früchte (Heilkräutertee, -tabletten).
 - in Form von Zubereitungen, die den gesamten Wirkstoff- und Nebenwirkstoff-Komplex enthalten (offizielle Präparate wie Extrakte und Tinkturen, Pharma-Spezialitäten)
- Sie dienen der Industrie
- als Rohstoff für aus ihr isolierte Reinstoffe (Chinin, Atropin, Strychnin, Morphin-, Mutterkorn-, Rauwolfia- und Vincaalkaloide, Aescin, Digitalisglykoside und andere).
 - als Rohstoff zur Gewinnung von Grundsubstanzen für halbsynthetische Stoffe (Steroidsapogenine aus Dioscorea-, Smilax-, Agava-, Yucca-Arten, Bockshornklee – als Ausgangsstoffe für Corticosteroide, Sexualhormone, Gestagene).

Sie dient dem Forscher:

- als Vorbild für Synthesen analoger Stoffe und deren Abwandlungen (Ergotamin für Dihydroderivate, Ephedrin für Sympathomimetica).

Zu den Arzneipflanzen im weiteren Sinne sind auch pflanzliche Organismen, wie die niederen Mikroorganismen zu rechnen.

Diese dienen der Industrie:

- in Submerskultur zur Antibiotica-Produktion und deren Abwandlungen. Die genuinen Penicilline sind Produkte der Pinselschimmel.

Die Frage, ob ein pflanzlicher Wirkstoff aus der Pflanze isoliert oder synthetisch gewonnen wird, hängt davon ab

- ob Synthese machbar ist
- ob Synthese wirtschaftlich ist
- ob die Pflanze aus der Natur oder Anbau preisgünstiger und in genügender Menge beschaffbar ist.

Massgebend ist die Wirtschaftlichkeit und man hat sich der jeweiligen Entwicklung anzupassen.

Das Pflanzenreich weist eine enorme Vielfältigkeit auf. Weltweit bestehen noch grosse Ressourcen, die weiterer Nutzung harren, denken wir an Afrika, Südamerika, Indien, China. Die Weltgesundheitsorganisation will den Ländern der dritten Welt helfen, das bei ihnen liegende Potential an Heilpflanzen zu heben. Sie erstellte 1978 ein Inventar der 228 weltweit wichtigsten Arzneipflanzen. Ein Forschungsprogramm ist in Afrika angelaufen. Eine Renaissance der Heilung durch Pflanzen? In gewissem Sinne, ja; gedacht als Ergänzung, nicht als Ersatz für die unentbehrlichen synthetischen Medikamente. Persönlich bin ich überzeugt, dass uns das Pflanzenreich noch weitere Pharmaka bieten wird.

Autoreferat

Neuere Aspekte der Arzneimittelpflanzen-Extraktion

D. Turban (Siegfried AG, CH-4800 Zofingen)

Um den steigenden Anforderungen der Medizin im 19. und 20. Jahrhundert gerecht zu werden, haben die Pharmazie und Chemie Methoden zur Herstellung von Pflanzenextrakten entwickelt. Extrakte mit standardisiertem Wirkstoffgehalt sind heute aus unserem Arzneischatz nicht mehr wegzudenken.

Die Probleme zur Herstellung eines qualitativ hochstehenden, resp. standardisierten Arzneipflanzenauszuges sind mannigfaltig und lassen sich in folgende Teilaspekte gliedern:

- Wirkstoffgehalt der Arzneipflanze (Erbmerkmale, taxonomische und edaphische Faktoren)
- Trocknen der Droge (Wirkstoffstabilisierung)
- Drogenaufbereitung (Fremdstoffbeseitigung, Zerkleinern)
- Drogenextraktion (Mazeration, Perkolation)
- Eindampfen, Trocknen

Von eminenter Bedeutung zur wirtschaftlichen Herstellung eines Extrakts ist der *Wirkstoffgehalt einer Arzneidroge*.

Da es kaum je möglich sein wird, nur Frischpflanzen zu verarbeiten, gelangen in der Regel *getrocknete Pflanzen* zur Extraktion. Mit der Trocknung wird eine Wirkstoffstabilisierung angestrebt. Folgende Punkte beeinflussen massgebend die Qualität:

- Temperatur der Trocknung
- Lichteinfluss
- Zutritt von Sauerstoff

Zur *Drogenaufbereitung* stehen grundsätzlich folgende Verfahren zur Verfügung:

- Mahlen in Schneidemühlen
- Zerkleinern auf Walzenstühlen

Die Extraktion ist nachweisbar die geeignetste Methode zur Gewinnung der aktiven Inhaltsstoffe einer Pflanze. Da bei der Extraktion ein festes Material mit einem Lösungsmittel, dem sogenannten *Menstrum*, zur Reaktion kommt, unterliegt die Extraktion den Gesetzmässigkeiten der *fest-flüssig* Extraktion.

Die Auswahl eines kontinuierlich arbeitenden Extrakteurs richtet sich u.a. nach:

- Rohstoffart
- Durchsatzleistung
- Extraktionszeit
- Extraktionsstufen
- Betriebsweise
- Extraktqualität
- Raumangebot etc.

Der wohl weitaus grösste Teil der Rohstoffe wird heute nach dem *Perkulationsprinzip* extrahiert.

Die grundsätzlichen Gegebenheiten der fest-flüssig Extraktion erhält man aus der Darstellung des Systems *Feststoff|Extrakt|Lösungsmittel* in Dreieckskoordination. In der Abb. 1 ist die linke untere Ecke des Dreiecks für den reinen Feststoff, die obere Spitze für den reinen Extrakt und die rechte untere Ecke für das reine Lösungsmittel.

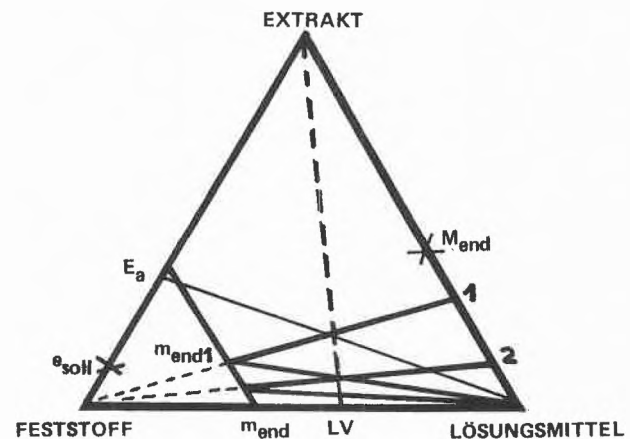


Abb. 1: Dreieckskoordination der Fest-Flüssig-Extraktion

Die zur Perkolation gelangende Droge, d.h. das Ausgangsgemisch, besteht aus Feststoff und Extrakt und wird dargestellt durch den Punkt E_a auf der Dreiecksseite *Feststoff – Extrakt*.

Das gewünschte Perkolat, das aus Extrakt und Lösungsmittel besteht, wird durch den Punkt M auf der Dreiecksseite *Extrakt – Lösungsmittel* dargestellt.

Bei jeder Extraktion interessiert uns vorerst die notwendige Stufenzahl zur Lösung eines gegebenen Extraktionsproblems. Unter Zuhilfenahme des Dreiecks kann dies graphisch dargestellt und berechnet werden.

Aus dem Dreiecksdiagramm können folgende wichtige Punkte für die Extraktion herausgelesen werden:

1. möglichst viele Extraktionsstufen
2. Die Füllhöhe des Extrakts in einem Extraktionsapparat sollte möglichst niedrig sein, damit möglichst wenig extrakthaltige Flüssigkeit zurückgehalten wird, und der Schnittpunkt $m_{end,1}$ nach links verschoben wird.
3. Das Lösungsmittelverhältnis sollte so gewählt werden, dass der Strahl *Extrakt-LV* nach rechts in Richtung reines Lösungsmittel verschoben wird.

Die ersten zwei Punkte (Anzahl Extraktionsstufen und Füllhöhe) müssen besonders bei der Konstruktion eines Extraktionsapparates berücksichtigt werden. Der Ring-Extrakteur kommt nun diesen zwei Forderungen beinahe ideal entgegen. Autoreferat

Analytik von Arzneipflanzen und ihren Extrakten am Beispiel der Kamille

J. Stettler (Siegfried AG, CH-4800 Zofingen)

Warum immer noch Kamillenforschung? wird sich wohl mancher fragen. Die Kamille ist doch seit Jahrhunderten bekannt und in der Therapie eingeführt.

Ist diese unscheinbare Pflanze überhaupt wert, dass wir noch Zeit und Geld in die weitere Erforschung der Inhaltsstoffe investieren?

Obwohl Phytopharmaka zu den ältesten und traditionsreichsten Arzneiformen gehören, werden von vielen Seiten Vorwürfe gegen Arzneimittel pflanzlicher Herkunft erhoben. Der Hauptvorwurf gilt dem häufig fehlenden oder nur schwer zu erbringenden Wirkksamkeitsnachweis.

Dies hängt damit zusammen, dass man es hier nicht mit isolierten Monosubstanzen zu tun hat, sondern mit einem komplexen Substanzgemisch, das neben biologisch, bzw. pharmakologisch wirksamen, auch unwirksame Begleitstoffe enthalten kann.

Die Kamille ist eine der wenigen Heilpflanzen, deren Verbrauch von Jahr zu Jahr noch ansteigt. Ihre Verwendung ist vielseitig. Im Vordergrund stehen entzündliche Erkrankungen der Haut und Schleimhaut; die Behandlung erfolgt in Form von Salben, Bädern, Dampfbädern, Inhalationen, Pinselungen usw. Kamillentee wird bei Magenverstimmung getrunken. Auch in der Kosmetik ist die Kamille nicht unbekannt.

Die Aufklärung der Inhaltsstoffe der Kamille hat in den letzten Jahren bemerkenswerte Fortschritte gemacht, was es auch erlaubte, erstmals einen medizinischen Wirkungsnachweis für die einzelnen Inhaltsstoffe erbringen zu können.

Bis in die dreissiger Jahre glaubte man in dem durch Wasserdampfdestillation erhaltenen Kamillenöl mit seiner auffälligen Blaufärbung, hervorgerufen durch Chamazulen, das wirksame Agens der Kamille gefunden zu haben.

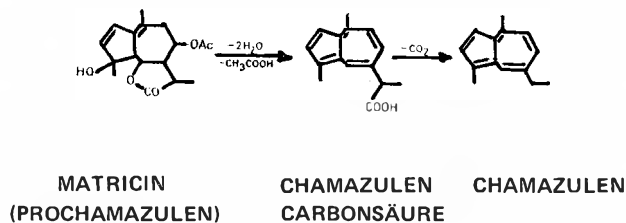


Abb. 1: Darstellung von Chamazulen

Chamazulen entsteht erst bei der Wasserdampfdestillation aus der farblosen Vorstufe Matricin. Die antiphlogistische Wirkung des Chamazulens ist heute unbestritten.

Chamazulen ist somit einer der Hauptbestandteile des Kamillenöls, das lipophilen Charakter besitzt.

Vor einigen Jahren hat man beobachtet, dass Kamillenöle zuweilen stärker wirksam waren, als nach dem Chamazulengehalt zu erwarten war. Es mussten also noch weitere wirksame Komponenten im Kamillenöl enthalten sein.

Das farblose (-) *α* Bisabolol macht im Kamillenöl zwischen 0-50% aus, und ist somit Hauptwirkstoff neben dem schon erwähnten Chamazulen.

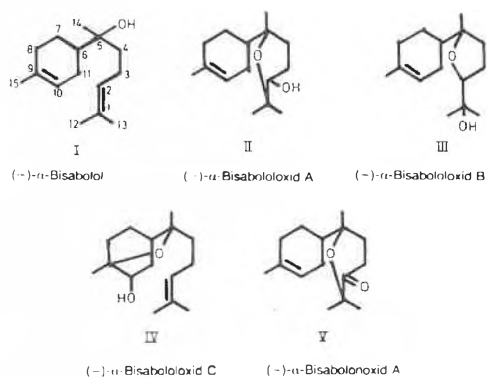


Abb. 2: *α*-Bisabolol ist ein ungesättigter monocyclischer Sesquiterpenalkohol, der in der Kamille in der linksdrehenden Form vorkommt, die stärker antiphlogistisch und spasmolytisch wirksam ist, als die rechtsdrehende Form, bzw. das Razemat. Die Toxizität des Bisabolols ist geringer als die der Azulene. Eine früher fälschlicherweise für Bisabolol angesehene Substanz konnte ca. 1970 dünn-schichtchromatographisch aufgetrennt und später als *Bisaboloxid-A/B* identifiziert werden.

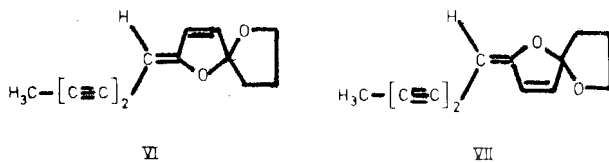
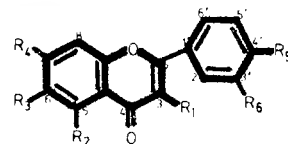


Abb. 3: Die Kamille enthält ebenfalls Polyine; mengenmässig bedeutend ist der *cis-Spiroäther*.

Tabelle 1: Kamillenflavone



Bezeichnung	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
1. Apigenin	H	OH	H	OH	OH	H
2. Apigenin-7-glucosid (= Cosmosiin = Apigetrin)	H	OH	H	Oglu	OH	H
3. Apigenin-7-acetylglucosid	H	OH	H	Oglu-ac	OH	H
4. Apigenin-7-apiosylglucosid (= Apiin)	H	OH	H	Oglu-apio	OH	H
5. Luteolin	H	OH	H	OH	OH	OH
6. Luteolin-7-glucosid	H	OH	H	Oglu	OH	OH
7. Luteolin-4'-glucosid	H	OH	H	OH	Oglu	OH
8. Luteolin-7-rhamnoglucosid (= Luteolin-7-rutinosid)	H	OH	H	Oglu-rham	OH	OH
9. 6-Hydroxy-luteolin-7-glucosid	H	OH	OH	Oglu	OH	OH
10. Quercetin	OH	OH	H	OH	OH	OH
11. Quercetin-7-glucosid (= Quercimertrin)	OH	OH	H	Oglu	OH	OH
12. Quercetin-3-rutinosid (= Rutin)	Oglu-rham	OH	H	OH	OH	OH
13. Quercetin-3-galaktosid (= Hyperin = Hyperosid)	O-qal	OH	H	OH	OH	OH
14. Patuletin	OH	OH	OCH ₃	OH	OH	OH
15. Patuletin-7-glucosid	OH	OH	OCH ₃	Oglu	OH	OH
16. Isorhamnetin	OH	OH	H	OH	OH	OCH ₃
17. Isorhamnetin-7-glucosid	OH	OH	H	Oglu	OH	OCH ₃
18. Chrysoeriol-7-glucosid	H	OH	H	Oglu	OH	OCH ₃
19. „Lipophiles Flavon“	OCH ₃	OH	OCH ₃	OCH ₃	OH	OCH ₃

Spiroäther zeigen am Meerschweinchen- und Kaninchendarm eine dem Papaverin überlegene spasmolytische Wirkung. Der Hauptanteil der spasmolytischen Kamillenzirkung kommt aber vermutlich den *Flavon- und Cumarinderivaten* zu. Insgesamt werden bis heute 11 Flavone in der Kamille nachgewiesen. Die wasserlöslichen Flavonoide gehen nahezu quantitativ beim Aufgiessen eines Kamillentees ins Wasser über. Durch die Anwesenheit der spasmolytisch wirksamen Flavonoide erweist sich die Anwendung des Kamillentees zur Behebung von Magenverstimmung als durchaus sinnvoll. Die soeben versuchte Vorstellung der Kamillenzirkung zeigt, dass gerade bei der Kamille das Vorliegen eines Komplexes verschiedener strukturierter Wirkstoffe charakteristisch und ebenso notwendig für das relativ breite therapeutische Spektrum ist. Die Pharm. Helv. VI verlangt beim Kamillenfluidextrakt einen Gehalt von 0,25% ätherisches Öl, ohne jedoch auf die einzelnen Inhaltsstoffe näher einzugehen. Für die Anwesenheit von Azulen genügt die blau bis blaugrüne Farbe des gewonnenen Öls der Wasserdampfdestillation. 1976 wurde für Kamillenblüten und Kamillenextrakte ein neues gaschromatographisches Analysenverfahren publiziert (H. Glasl und H. Wagner, Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München). Die beschriebene Methode war dann auch die Basis für unsere eigenen Untersuchungen der Kamille und den daraus hergestellten Extrakten. Obwohl die publizierte Methode für Kamille und deren Extrakte eine Schwankungsbreite von ± 6% angibt, musste festgestellt werden, dass bei der Analyse von Extrakten mit deklarierten Werten für α -Bisabolol und Chamazulen bei uns viel tiefere Werte gefunden wurden. Wir versuchten deshalb, die Methode für die Bestimmung der Inhaltsstoffe zu optimieren, da gleich-

zeitig vermutet wurde, dass auch die Werte für die Kamillenblüte zu niedrig ausfallen. So konnte der Wert von Bisabolol in einem deklarierten Extrakt von 25,2 mg Bisabolol auf 52,5 mg Bisabolol erhöht werden. Dieser Wert stimmt mit der Deklaration überein, und ist somit ein Hinweis für die Richtigkeit der Methode. Unter Anwendung der von uns optimierten Analysenmethode, war es nun von Interesse, einige kommerziell erhältlichen Kamillenextrakte zu analysieren. Die Abb. 4 zeigt, dass, obwohl alle Extrakte als Extrakt mit 0,1% ätherischem Öl deklariert sind, sehr grosse Unterschiede in den einzelnen Inhaltsstoffen bestehen. Allein für Bisabolol sind Unterschiede bis zu einem Faktor 3,5 zu finden. Autoreferat

Cynaratriol, ein neues Sesquiterpen aus der Artischocke

H. Bernhard (Siegfried AG, CH-4800 Zofingen)

Die Artischocke, botanisch *Cynara scolymus*, ein ausdauernder Korbblütler des östlichen Mittelmeergebietes, kann auch nördlich der Alpen gedeihen. Der Anbau der Artischocke breitete sich im 15. Jahrhundert über Frankreich bis nach England aus. Nachweislich wurde sie schon im Mittelalter in die Therapie eingeführt: den Abkochungen ihrer Blätter wurde eine heilsame Wirkung bei Wassersucht Gelbsucht und Leberleiden zugeschrieben. Heute steht im Vordergrund der biologischen Aktivitäten von *Cynara scolymus* die *choleretische Wirkung*. Auf der Suche nach dem aktiven Prinzip wurde 1934 aus der Artischocke *Cynarin* isoliert. Es handelt sich dabei um einen Dikaffeoyl-ester der Chinasäure. Untersuchungen der letzten Jahre zeigten, dass in der Artischocke verschwindend kleine Mengen von Cynarin vorhanden sind, jedoch verschiedene Monokaffeoyl-ester der Chinasäure nachgewiesen werden können. Eine Übersicht über die bis heute gefundenen Verbindungen ergibt folgende Übersicht:

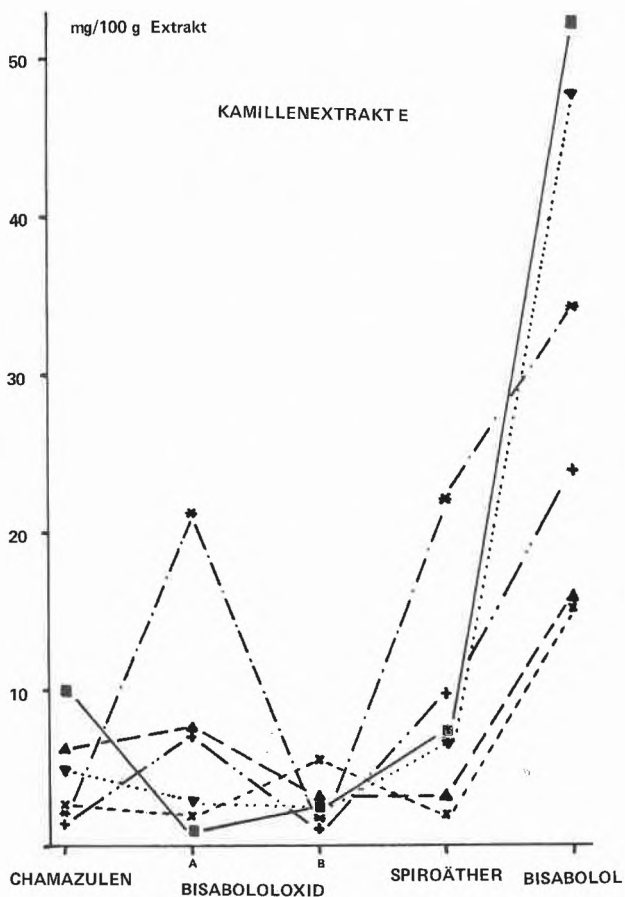
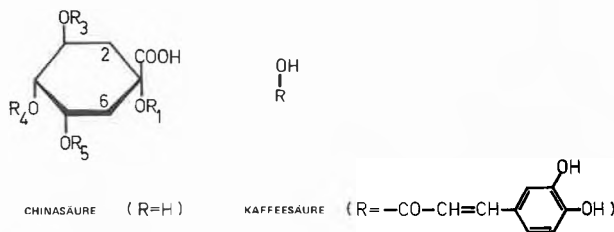


Abb. 4: Verschiedene Kamillenextrakte

Abb. 1:

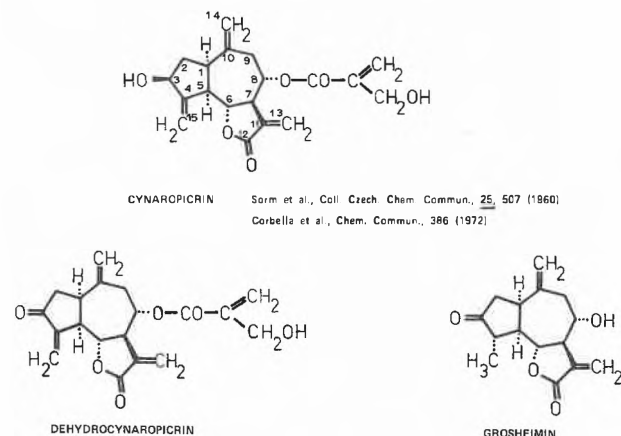


Name	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
Cynarin	Caffeoyl	H	H	H	Caffeoyl
1,3-Dikaffeoylchinasäure	Caffeoyl	Caffeoyl	H	H	H
3,5-Dikaffeoylchinasäure	H	Caffeoyl	H	H	Caffeoyl
1-Caffeoylchinasäure	Caffeoyl	H	H	H	H
Chlorogensäure	H	Caffeoyl	H	H	H
Cryptochlorogensäure	H	H	Caffeoyl	H	H
Neochlorogensäure	H	H	H	H	Caffeoyl

Kaffeoyl-ester der Chinasäure an R₁, R₃, R₄, R₅ sind bekannt. Cynarin ist somit 1,5-Dikaffeoyl-ester der Chinasäure... Cynarin wird heute synthetisch hergestellt. Als zweite Klasse von Inhaltsstoffen der Artischocke wurde 1960 von Sorm und Mitarbeiter erstmals ein nicht kristalliner Bitterstoff aus den Blättern von *Cynara scolymus* isoliert, der später auch in der verwandten *Cynara cardunculus* (Gemüse-Artischocke) gefunden wurde. Der Bitterstoff erhielt den Namen *Cynaropicrin* und seine Struktur wurde 1972 vollständig aufgeklärt. Die Verbindung gehört der Gruppe der Sesquiterpenlactone an, aufgebaut biogenetisch aus 3 Isopren-Einheiten, d. h. das Grundgerüst enthält 15 Kohlenstoffatome. Cynaropicrin gehört mit seinem 5,7-Ring zu den sogenannten Guajanoliden.

Neben Cynaropicrin wurden auch Dehydrocynaropicrin sowie Grosheimin aus der Artischocke isoliert. Cynaropicrin ist zweimal so bitter wie das in der Getränkeindustrie gebrauchte Chinin, und lässt sich relativ leicht aus der Artischocke isolieren. Somit bietet die Artischocke eine neuartige Quelle zur Isolierung eines natürlichen Bitterstoffes.

Abb. 2:



Wir isolierten Cynaropicrin im Pilotmassstab, und entwickelten eine gaschromatographische Reinheitsprüfung, indem wir die Hydroxyl-Gruppen silylierten. Dabei entsteht ein für die Gaschromatographie flüchtiges Derivat. Aus dem Gaschromatogramm eines rohen Cynaropicrin-Extrakts ist ersichtlich, dass bei bedeutend kleineren Retentionszeiten als für Cynaropicrin, zwei weitere Signale auftreten. Sorgfältige Chromatographie eines Cynaropicrin-Extraktes an Silicagel erlaubte die Isolierung dieser zwei kristallinen Begleitstoffe.

Anhand von Schmelzpunkt, Verbrennungsanalyse und weiteren spektroskopischen Messungen, wie Kernresonanz und Massenspektrometrie, konnte die Verunreinigung mit einer relativen Retentionszeit von 4 Minuten als Grosheimin identifiziert werden.

Der zweite gaschromatographisch sichtbar gewordene Begleitstoff konnte rein isoliert werden und zeigte folgende physikalische Daten:

Die Substanz hat einen Schmelzpunkt von 178–179° und laut Verbrennungsanalyse die Zusammensetzung $C_{15}H_{22}O_5$, was durch das Massenspektrum mit $M^+ = 282$ bestätigt wurde. Das Infrarotspektrum mit Banden bei 3400, 3300 und 1740 sowie 1640 cm^{-1} zeigt, dass neben Hydroxyl-Gruppen ein 5gliedriger Lactonring mit exocyclischer $C=C$ -Doppelbindung vorliegen muss. Das Protonen-Kernresonanzspektrum lässt bei δ 4.70 die Protonen einer exocyclischen Methylengruppe erkennen sowie eine Methylgruppe als Dublett bei δ 1.13 ppm. Der Rest der Signale ist schlecht aufgelöst. Erhitzt man die Substanz mit Phosphorsäure, so ist eine azulen-blaue Bildung erkennbar, charakteristisch für Sesquiterpene mit einem Guajanolid-Gerüst. Mit Essigsäureanhydrid bildet sich ein Triacetat mit Benzoylchlorid jedoch nur ein Dibenzoat.

Aus diesen Einzelheiten lassen sich folgende Strukturelemente ableiten:

Azulenskelett mit Lactonring und exocyclischer Methylengruppe, eine Methylgruppe möglicherweise an C_4 , wie bei Grosheimin und 3 Hydroxylgruppen, davon 2 primäre oder sekundäre Hydroxylgruppen und 1 tertiäre Hydroxyl-Gruppe, möglicherweise an C_3 , C_8 , C_{10} oder C_{14} in Analogie zu anderen Guajanoliden. A priori nicht auszuschliessen sind auch C_4 , C_{11} , C_{13} oder C_{15} .

In Anlehnung an die drei Hydroxylgruppen taufen wir die Verbindung *Cynaratriol*.

Auf Grund von ausgedehnten NMR-Untersuchungen kommt dem Cynaratriol die hier dargestellte Struktur zu. Cynaratriol

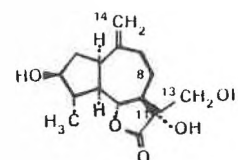


Abb. 3: Cynaratriol

stellt somit das erste an $C(8)$ unsubstituierte Guajanolid in der Artischocke dar. Unseres Wissens ist es auch das erste Guajanolid mit Dihydroxysubstitution an $C(11)$, $C(13)$.

Nun noch zur absoluten Konfiguration von Cynaratriol: Cynaropicrin, Dehydrocynaropicrin und Grosheimin weisen alle die gleiche absolute Konfiguration auf. Cynaratriol, sowie die Dibenzoat-Verbindung, besitzen wie die anderen Guajanolide der Artischocke einen positiven $[\alpha]_D$ -Wert.

Die Differenz der molaren Rotation von Cynaratriol und der Dibenzoat-Verbindung ist positiv und führt unter der Anwendung der Benzoat-Regel zu δ -Konfiguration an $C(3)$.

Nachzutragen wäre, dass wir glauben, Cynaratriol hat genuine Ursprung und stellt keinen Artefakt der Isolierung dar. Zu diesem Zweck wurden Rohextrakte aus getrockneten, bzw. frischen Blättern von *Cynara scolymus* und *Cynara cardunculus* silyliert und der Gaschromatographie unterworfen. Mittels Beimischung von silyliertem reinem Cynaratriol zu den silylierten Rohextrakten und dem Vergleich der relativen Retentionszeiten im GC ist ersichtlich, dass Cynaratriol genuine Ursprung besitzt.

Die hier geschilderte Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Mithilfe von Prof. Pretsch an der ETH für die Kernresonanzmessungen und Herrn Dr. Weibel der Firma VARIAN AG in Zug für GC-MS-Messungen, denen an dieser Stelle gedankt sei.

Autoreferat

Arzneipflanzenpräparate – ein Bedürfnis und eine Verpflichtung

R. Schlumpf (Siegfried AG, CH-4800 Zofingen)

Anlässlich der letzten Sitzung der Subkommission Galenik der Eidgenössischen Pharmakopoe-Kommission wurde bei der Behandlung der Series medicaminum der Pharm. Helvetica editio septima energisch gegen die Zahl von 81 Drogen, welche für die künftige 7. Pharmakopoe vorgesehen sind, protestiert. Andererseits beginnt man aber gerade in letzter Zeit Überlegungen anzustellen, welches Risiko viele der neuen synthetischen Arzneimittel für den kranken Körper beinhalten. Trotz vieler Mühen ist es noch nicht gelungen, synthetische Substanzen herzustellen, die spezifisch nur das kranke Organ oder das kranke Gewebe beeinflussen. Man muss daher in jedem Falle ernsthaft zwischen Risiko und Nutzen abwägen.

Die Weiterentwicklung der Untersuchungsmethoden auf dem Sektor der Arzneipflanzen hat in jüngerer Zeit erlaubt, eine Anzahl von wirksamen Prinzipien festzustellen, pharmakologisch zu testen und quantitativ zu bestimmen, so dass Arzneipflanzen, welche vor gar nicht langer Zeit von den Arzneimittelbehörden unter Verdikt gestellt wurden, heute wieder zu hohem Ansehen gelangt sind.

So werden heute die Arzneipflanzen, die Drogen und die daraus hergestellten Präparate genauso sorgfältig auf Identität, Reinheit – hier besonders natürlich auf Verfälschungsbeimischungen – und auf Gehalt geprüft, wie man das schon lange bei den synthetischen Reinstoffen kennt. Die entsprechenden Vorschriften finden sich in den Pharmakopoen oder, sofern eine Droge noch nicht in einem der amtlichen Arzneibücher Eingang gefunden hat, haben wir «Siegfried»-eigene Prüfvorschriften erarbeitet.

Die Naturprodukte geben aber dem Verwender und Verteiler noch einige zusätzliche Probleme auf, von denen ich Ihnen zwei schildern möchte.

Das eine ist die Keimzahl, das andere sind die Pestizide.

Keimzahl – künftige Anforderungen

Die USP und die BP haben für eine Anzahl pflanzlicher und tierischer Stoffe eine Keimzahlbegrenzung oder wenigstens die Forderung auf Abwesenheit bestimmter Keimarten wie *Salmonellen*, *Escherichia coli* in ihre Bestimmungen aufgenommen.

Menssen hat für die Pharm. Eur. im Februar 1975 die Begrenzung der Keimzahl auf 20000/g und die Ausschliessung pathogener Mikroorganismen, insbesondere der *Enterobacteriaceae*, gefordert. Die Arbeitsgruppe 13 hat im Januar 1977 folgende Forderungen gestellt:

1. Im Annex zur Europaea ist eine Prüfungsvorschrift für die Gesamtkeimzahl in Drogen aufzustellen.
2. Das Material ist in besonderen Fällen auf Abwesenheit von Pathogenen aus Faecalkontamination zu prüfen.

In der Kommission für die «Europaea» sind jetzt für die Klasse 3, die Präparate für oralen Gebrauch, folgende Grenzzahlen vorgeschlagen:

Maximal 10^3 – 10^4 /g oder ml Aerobe Keime

Maximal 10^2 /g oder ml Pilze

Maximal 10^2 /g oder ml *Enterobacteriaceae*

wobei *E. coli* und *Salmonellen* ausgeschlossen sind.

Die angeführten Zahlen dürften für die Drogen ohne besondere Behandlung nur sehr selten erreichbar sein.

Das Problem ist nur, wie man der Sache beikommen kann und darf. Die Begasung mit Methylbromid, wie wir sie für die Desinfektion durchführen, erbringt keine oder nur eine zu geringe Reduktion der Keimzahl.

In der Bundesrepublik ist die Äthylenoxydbegasung für Heilkräuter seit Ende 1979 nicht mehr zugelassen*.

Auch das Eidg. Gesundheitsamt lässt die Äthylenoxydbegasung wegen fehlender Unterlagen wie Toxizitätsangaben, Fütterungsversuchen und Langzeitversuchen nicht zu, im Gegensatz zur FDA, die 250 ppm. Rückstand von Äthylenoxydbegasungen toleriert.

Bei den aus den Arzneidrogen hergestellten Extrakten, den Konzentraten aus den Arzneidrogen, erfolgt die Dekontamination weitgehend, sofern die Extraktion mit höheren Konzentrationen von Äthanol oder Aceton durchgeführt wird. Wässrige Extrakte sind aber zum Teil sehr gefährdet, wenn das Ausgangsmaterial stark kontaminiert ist.

Da die Äthylenoxydbegasung aber in der Schweiz nicht oder noch nicht zugelassen ist, versuchen wir die Sache durch Uperisierung der Extraktbrühen vor oder während der Eindampfung zu lösen.

Ein weiteres Problem sind die *Pestizide*.

Während früher die Arzneipflanzen meist aus wildwachsenden Beständen gesammelt wurden, wird heute der Bedarf sehr weitgehend aus angebauten Kulturen gedeckt. Das hat den Vorteil, dass das Saatgut ausgelesen werden kann und damit Arzneipflanzen von grösserem Wirkstoffgehalt produziert werden. Zugleich können damit auch die Erntebedingungen optimiert werden.

Andererseits werden heute aus wirtschaftlichen Gründen zahlreiche Insektizide, Akarizide, Fungizide und Herbizide eingesetzt, um Pflanzenkulturen und Erntegüter vor Schäden durch Insekten, Spinnmilben, Pilzkrankheiten oder Unkraut zu bewahren.

Insektizide haben toxische Eigenschaften. Zahlreiche Organophosphorsäureester sind hochtoxisch, hydrolysieren aber verhältnismässig leicht zu unwirksamen Produkten und werden deshalb nach der Anwendung relativ rasch abgebaut. Ganz anders verhält es sich mit den Chlorkohlenwasserstoffen, welche eine

wesentlich längere Verweildauer und eine Halbwertszeit von ca. 7 Jahren (DDT) haben.

Die weltweite Verwendung von Pestiziden hat aber durch Versprühung, Vernebelung, Verstäubung usw. auch abgelegene Gebiete erfasst, so dass auch in wildwachsenden Arzneipflanzen Spuren von Pestiziden festgestellt werden können.

Die oben geschilderten Tatsachen haben schon früh die Erkenntnis wachsen lassen, dass eine heilkräutervermittelnde Firma über die gesetzlichen Vorschriften hinausgehende, zusätzliche Anstrengungen zu erbringen hat, um solche unerwünschte Begleitstoffe zu entdecken, zu überwachen, zu minimieren und wenn möglich vom Konsum ganz auszuschliessen.

Der Erfüllung dieser vornehmen Verpflichtung konnte man aber erst mit modernen Untersuchungsmethoden näherkommen, nachdem die früheren Methoden nicht in der Lage waren, solche Pestizidspuren erkennbar zu machen.

Diese Prüfungen wurden aber nur auf die chlorierten Kohlenwasserstoffe durchgeführt, da Thiophosphorsäureester wegen ihres raschen Abbaues kaum von Bedeutung sind. Anhand der erhaltenen Resultate konnte eine gute Übersicht über die kritischen Drogen und die Beurteilung ihrer Anbauggebiete erstellt werden. Damit wurde ein wesentlicher Schritt zur Eliminierung der fraglichen Rückstände getan.

Jede Rückstandsanalyse umfasst drei Arbeitsschritte:

- die Extraktion des Probematerials,
- die Aufarbeitung des Rohextraktes, wobei die gesuchten Rückstände angereichert und von mitextrahierten Begleitstoffen abgetrennt werden («clean-up»), und
- die eigentliche Bestimmung des Wirkstoffes im gereinigten Extrakt.

Die Aussagekraft des Analysenergebnisses bezieht sich auf das analysierte Muster. Dabei spielen die Probeentnahme und die Homogenität eine wesentliche Rolle. Da das pflanzliche Material (z.B. Pressballen ganzer Drogen) unhomogen ist, führen wir diese Prüfung erst nach der Schneidung der Drogen auf den Teebeutelsschnitt 1600 (= 1,6 mm) und anschliessender Mischung durch. Rückschlüsse auf die gleiche Droge, gleicher Partie, aber nicht geschnittener Ware, sind dann zulässig.

Gesetzliche Bestimmungen

Zur Zeit bestehen weder in der Pharm. Helv. VI. noch in der Pharm. Eur. Vorschriften über die Kontrolle der Arzneipflanzen und -drogen auf Pestizid-Rückstände. Es sind auch keine maximal zugelassenen Limiten festgelegt. In der Schweiz gibt es eine Verfügung des Eidg. Departementes des Innern über Rückstände von Pflanzen- und Vorratsschutzmitteln. Zuständig für die festgelegten Höchstkonzentrationen ist das Eidgenössische Gesundheitsamt. Am 7. Mai 1979 bestätigte das Eidgenössische Gesundheitsamt, dass für Kräutertee und Kräuterteemischungen in der Schweiz keine Rückstandslimiten festgelegt sind.

In der Bundesrepublik Deutschland ist diese Sache aber klar geregelt. Die Arzneipflanzen unterstehen ganz eindeutig der Höchstmengenverordnung (Bundesgesetzblatt 1976/Teil 1/S. 264 ff./2. Verordnung).

Wir sind absolut der Überzeugung, dass die Heilkräuter möglichst geringe Spuren von Rückständen aufweisen sollen. Dies ist ein wesentliches Beurteilungs- und Entscheidungskriterium bei Einkäufen.

Am 5. April 1977 teilte uns die Abteilung Lebensmittelkontrolle des Eidg. Gesundheitsamtes mit, dass man sich wohl an die deutsche Höchstmengenverordnung halten könnte, jedoch der Gehalt im genussfertigen Tee massgebend sei. Man würde bei der Festlegung eines Richtwertes davon ausgehen, dass eine Person im Maximum 1 Liter Tee, entsprechend 5 Tassen à 2 g Droge, pro Tag konsumiere.

Zusammenfassend möchten wir feststellen, dass ein seriöser Vermittler von Arzneipflanzen für Teebereitungen die Überprüfung auf Pestizidrückstände durchführen muss. Autoreferat

* Das Verbot wurde Ende Februar 1981 widerrufen. Die Äthylenoxydbegasung der Drogen ist in der BRD also wieder gestattet.

Angewandte Chemie / Ingenieurwesen

Gadolinium Gallium Granat. Eigenschaften, Herstellung, Verwendung



Walter Stählin

Alusuisse Forschung und Entwicklung,
CH-8212 Neuhausen



Rolf Wolfensberger

Abstract

Single crystals of Gadolinium Gallium Garnet of a very high perfection are prepared by the Czochralski method. Details concerning furnace set-up, crucible size, growth and rotation rates as well as controlled gas atmosphere are furnished. Crystals thus obtained exhibit dislocation densities of less than $0.5/\text{cm}^2$, low inclusion density and low internal stress. Polished wafers of GGG are used as substrates for the epitaxial growth of thin magnetic layers for the manufacture of bubble domain memories.

1. Einführung

Gadolinium Gallium Granat, abgekürzt GGG, ist das Substratmaterial für Magnetblasenspeicher (englisch: bubble memories). Diese Speichertechnologie befindet sich im Stadium der Markteinführung, dementsprechend verändern sich die Forderungen an die dafür verwendeten Materialien meist noch rasch. Das Substratmaterial GGG hat aber eine gewisse Reife erreicht. Der vorliegende Artikel gibt eine Übersicht über die Eigenschaften, Herstellung und Verwendung von GGG.

2. Eigenschaften

Gadolinium Gallium Granat ist ein Oxid der Formel $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, das in der kubischen Granatstruktur kristallisiert. Die Gadoliniumatome sind dodekaedrisch, $\frac{2}{5}$ der Galliumatome sind oktaedrisch, $\frac{3}{5}$ tetra-

edrisch koordiniert. Einige physikalische Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Für die technische Anwendung wichtig sind die Einhaltung der Gitterkonstanten (auf $\pm 0.0001 \text{ nm}$) und eine sehr hohe Kristallperfektion. Die GGG-Kristalle gehören zur Gruppe der technisch hergestellten Materialien mit der höchsten Perfektion: versetzungsfreie GGG-Kristalle sind keine Seltenheit. Die technisch geforderte maximale Versetzungsdichte von 0.5 Versetzungen pro cm^2 Querschnittsfläche wird meist erheblich unterschritten.

Tabelle 1: Eigenschaften von Gadolinium Gallium Granat

Chemische Formel	$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$
Kongruent schmelzende Phase nach [9]	$\text{Gd}_{3,05}\text{Ga}_{4,95}\text{O}_{12}$
Kristallstruktur kubisch, Raumgruppe	Ia 3d (Nr. 230)
Gitterkonstante für $\text{Gd}_{3,03}\text{Ga}_{4,97}\text{O}_{12}$ nach [16]	bei 296 K: 1.2383 nm bei 1343 K: 1.2501 nm
Dichte	7.07 g/cm^3
Schmelzpunkt	2040 K
Farbe	farblos, technische Qualität meist leicht orangebraun

3. Herstellung von GGG

Einkristalle von GGG wurden auf die verschiedensten Arten gewonnen. GGG Kristalle wurden hydrothermal [1], nach der Bridgman Methode [2] und nach Czochralski [3–8] hergestellt. Die letztere Methode ist das heute allgemein verwendete Verfahren. Es erlaubt die Produktion von Kristallen sehr hoher Perfektion bei gleichzeitig weitgehender Automatisierung des Herstellungsprozesses. Es ist im nächsten Abschnitt ausführlich beschrieben.

3.1. Kristallzucht von GGG-Kristallen nach Czochralski

Abb. 1 gibt schematisch die Anordnung des Tiegels, der thermischen Isolation sowie des wachsenden Kristalls in einer Kristallzuchtanlage nach Czochralski wieder; die Abb. 2 zeigt eine Kristallzuchtanlage moderner Bauart. In einem Tiegel aus Iridium wird ein Gemisch von Gd_2O_3 und Ga_2O_3 aufgeschmolzen. Die genaue Einhaltung der richtigen Schmelzzusammensetzung ist wichtig, da Abweichungen im Gd:Ga-Verhältnis die Gitterkonstante des Produktes beein-

flussen. Eine Abweichung um z. B. 0.0016 in diesem Verhältnis verursacht eine Änderung der Gitterkonstante um 0.0001 nm, was die für die Anwendung maximal zulässige Abweichung vom geforderten Wert ist. Die Frage der Schmelzzusammensetzung wird noch kompliziert durch die Tatsache, dass die kongruent schmelzende Phase nach [9] eine Zusammensetzung von $Gd_{3,05}Ga_{4,95}O_{12}$ hat. Da während der Kristallzucht von GGG in geringem Masse Ga_2O verdampft, wird in der Regel eine nominale Schmelzzusammensetzung von $Gd_{3,03}Ga_{4,97}O_{12}$ gewählt.

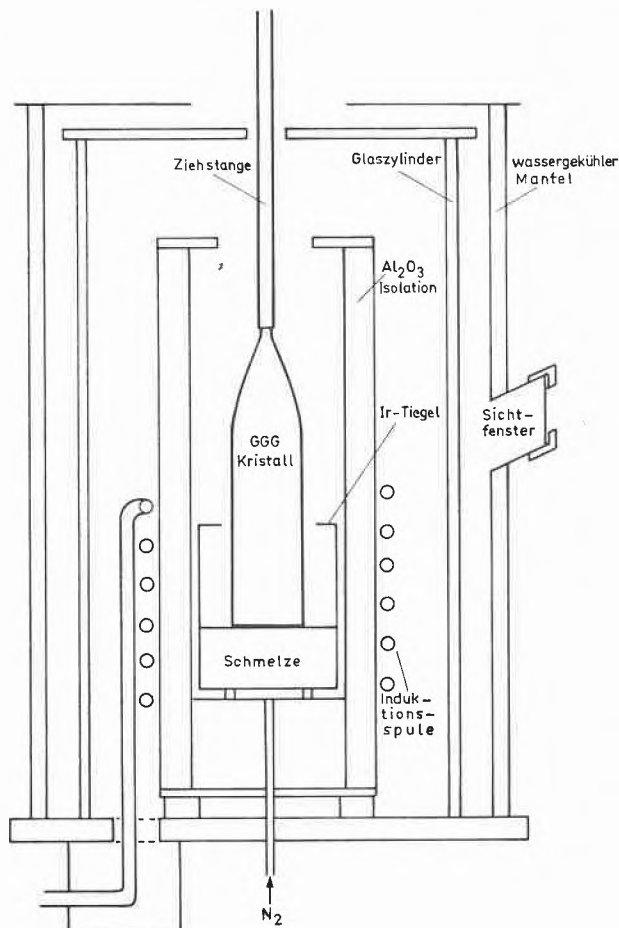


Abb. 1. Querschnitt durch einen Kristallzuchtoven für die Herstellung von GGG.

Der Ofenraum wird mit Stickstoff/2% Sauerstoff-Gasgemisch [4] oder Stickstoff/ CO_2 -Gemisch [15] gespült, um die Oxydation des Iridium-Tiegels zu reduzieren und dennoch die Abdampfung von Ga_2O in Grenzen zu halten.

Die Einstellung der geeigneten thermischen Gradienten in der Schmelze wird durch den Aufbau der thermischen Isolation im Ofen erreicht. Hier ist ein Kompromiss zu finden zwischen maximaler Isolation mit entsprechend geringen thermischen Gradienten und damit minimaler Überhitzung des Tiegels und der Notwendigkeit, einen gewissen thermischen Gradienten



Abb. 2: Kristallzuchtanlage für GGG mit Steuerschrank (links) und wassergekühltem Ofenmantel. Die Füllrichtung (Trichter) ist eingeschwenkt zum Einfüllen der Oxide Gd_2O_3 und Ga_2O_3 .

einzuhalten, um ein kontrolliertes radialsymmetrisches Kristallwachstum zu ermöglichen.

Eine möglichst geringe Überhitzung des Tiegels ist deshalb wünschenswert, weil Iridium bei den Bedingungen der GGG-Kristallzucht zwar das geeignetste Tiegelmateriale ist, sich aber trotzdem nicht völlig inert verhält. Der Angriff der Schmelze auf den Tiegel wird nach [4] vor allem der Reaktion



zugeschrieben. Die Reaktion verläuft bei hoher Temperatur, an der Tiegelwand, nach der rechten Seite. D.h. der Iridiumtiegel wird angegriffen; damit reduziert sich die Standzeit der Tiegel. Zusätzlich gibt die Korrosion des Iridiumtiegels noch Anlass zu störenden Einschlüssen von Iridiummetall im Kristall, weil die Reaktion (1) bei niedrigeren Temperaturen, d.h. an der Phasengrenze fest/flüssig des wachsenden Kristalls, nach links läuft.

Die Optimierung der Isolation ist heute noch weitgehend eine Erfahrungssache. Der genaue Aufbau der Isolation gehört zum gehüteten know-how der GGG-Herstellerfirmen.

Der Kristallzuchtprozess selbst wird eingeleitet durch das Tauchen des Keims in die Schmelze. Der Keim wurde aus einem Einkristall orientiert (Längsachse in

kristallografischer [111]-Richtung) herausgeschnitten und im Keimhalter montiert. Für das Anwachsenlassen des Kristalls muss die Schmelztemperatur so gewählt werden, dass der Durchmesser des sich bildenden Kristalls demjenigen des Keims ungefähr entspricht. Dies verhindert dendritisches Wachstum und Versetzungen. Die nächste Phase der Kristallzucht ist die Herstellung des Kegels, d. h. der Zone, in der der Durchmesser des Kristalls von z. B. 8 mm (dem Keimdurchmesser) auf das gewünschte Mass erhöht wird: rund 58 mm Durchmesser für Kristalle von 2 Zoll, 85 mm für Kristalle von 3 Zoll Enddurchmesser. (Da GGG-Material vor allem in USA gebraucht wird, hat sich, trotz SI-Regeln, das Zollmass gehalten). Bis zum Ende des kegelförmigen Bereichs des Kristalls muss die geforderte Kristallperfektion von weniger als 0.5 Versetzungen pro cm^2 Querschnittsfläche erreicht werden. Im Kegelteil wird deshalb eine gegen die Schmelze konvexe Phasengrenzfläche realisiert, indem die Rotationsgeschwindigkeit des Kristalls klein gehalten wird (ca. 10 Upm). Damit stellt sich im Tiegel ein Fließmuster wie Abb. 3a) ein, d. h. die Schmelze folgt der thermischen Konvektion im aussenbeheizten Tiegel. Da die meisten auftretenden Versetzungen im GGG senkrecht oder nahezu senkrecht zur Phasengrenze fest/flüssig verlaufen [10], wachsen die vorhandenen Versetzungen bei Einhaltung einer konvexen Phasengrenze aus dem Kristall aus; es resultiert ein praktisch versetzungsfreier Kristall.

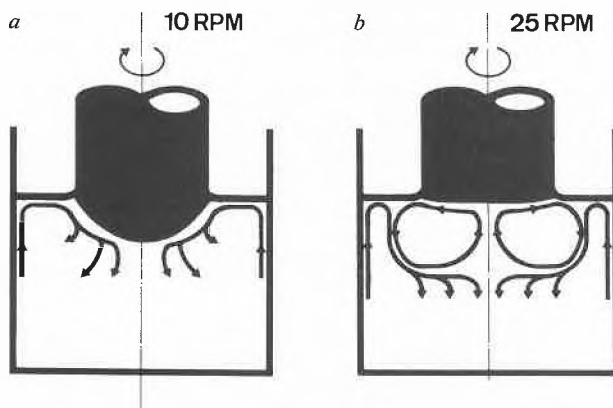


Abb. 3a, 3b: Vereinfachte Darstellung der Bewegung der Oxidschmelze bei geringer (Abb. 3a) bzw. hoher Drehzahl des Kristalls (Abb. 3b).

Wenn durch die langsame Erhöhung des Kristalldurchmessers im Kegelteil der Soll Durchmesser erreicht ist, so schliesst sich das Wachstum des zylindrischen Anteils des Kristalls an. Dieser Teil wird später für die Herstellung der Substratscheiben gebraucht. In diesem Teil des Kristalls wirkt eine konvexe Phasengrenze des wachsenden Kristalls wegen der starken Verspannungen (Abb. 4) störend. Die Rotationsgeschwindigkeit des Kristalls wird deshalb auf z. B. 25 Upm erhöht. Durch die grösseren Zentrifugalkräfte

an der Phasengrenze entsteht dann ein Fließmuster, das demjenigen in Abb. 3b entspricht und die Kristallisationsfläche wird fast eben. Damit mit möglichst geringem Übermass gegenüber dem spezifizierten Scheibendurchmesser gearbeitet werden kann, ist eine sehr genaue Durchmesserkontrolle erforderlich.

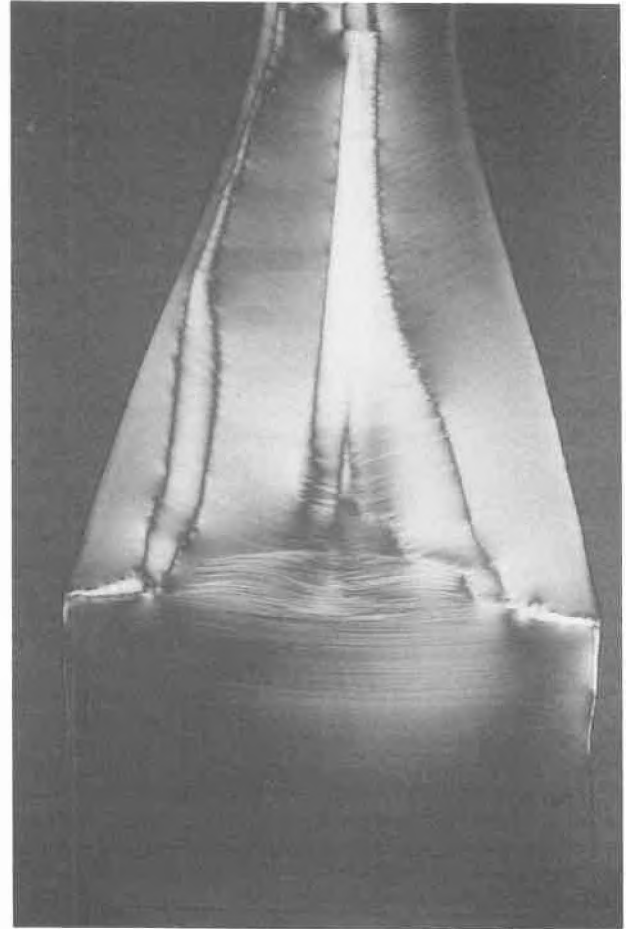


Abb. 4: Querschnitt durch den Kegelteil des Kristalls mit konvexer Phasengrenze und starken Verspannungen (oben) und Übergang zu beinahe ebener Wachstumsfläche im zylindrischen Bereich des Kristalls (unten).

Abb. 5 zeigt einen Roh-Kristall von nominal 3 Zoll Durchmesser.

Die Herstellung eines GGG-Kristalls von 30 bis 50 cm Länge erfordert 40 bis 70 h. Die lange Wachstumszeit zusammen mit der Forderung nach sehr exakter Temperaturführung machen eine automatische Prozesskontrolle erforderlich. Diese basiert entweder auf der optischen Messung der Meniskuslage oder auf der Verfolgung der Gewichtsveränderung. Beide Systeme wurden für GGG eingesetzt. So beschreiben [5] ein optisches System und [11–14] Wägesysteme. Das letztere hat sich heute allgemein durchgesetzt. Die Gewichtsveränderung infolge des Wachstums des Kristalls kann entweder durch Wägung des Tiegels oder des wachsenden Kristalls erfolgen. Die Signalverarbeitung kann analog, oder in versatileren Systemen, digi-

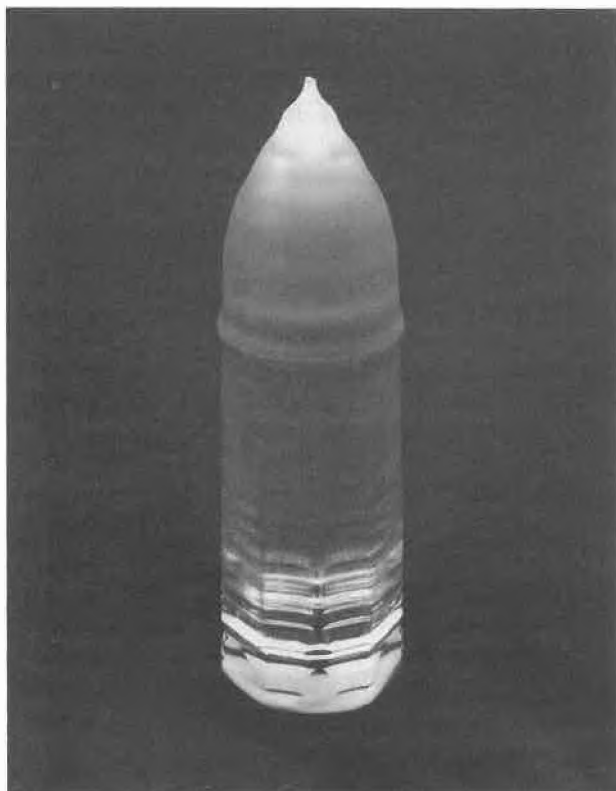


Abb. 5: GGG Kristall von nominal 3 Zoll (76,2 mm) Durchmesser, Gewicht 10 kg.

tal bewerkstelligt werden. Als Regelgröße wird die Gewichtsänderung pro Zeiteinheit verwendet, die nach dem Soll/Ist-Vergleich zur Anpassung der Heizleistung für den Schmelztiegel dient.

Die aus der bei [11] beschriebenen Automatik weiterentwickelte Anlage erlaubt neben der Leistungsregelung die Veränderung der Ziehgeschwindigkeit, der Rotationsgeschwindigkeit und der Menge des zur Kühlung des Tiegelbodens verwendeten Stickstoffgases. Bei Erreichen des Endgewichts wird der Kristall automatisch aus der Schmelze gezogen und das System langsam abgekühlt. Zudem werden während des Kristallwachstums anomal grosse Gewichtsänderungen erkannt und das System stellt ab.

Tabelle 2: Kristallzucht von GGG typische Parameterwerte

	Kristalle von Durchmesser	
	2 Zoll	3 Zoll
Iridium-Tiegel		
Durchmesser/mm	100	150
Höhe/mm	100	150
Einwaage/kg	8	16
Keim/mm ³	5 × 5 × 25	8 × 8 × 40
Drehzahl des Kristalls/Upm	25–35	20–25
Wachstumsgeschwindigkeit/mm/h	6–10	6–10
Kristallgewicht/kg	5	10
Kristalllänge inkl. Kegel/cm	30	32
Nutzbare Länge/cm	24	22

Typische Parameterwerte für die Kristallzucht von GGG sind in Tabelle 2 aufgeführt.

3.2. Verarbeitung von GGG-Kristallen zu Substratscheiben

Die Verarbeitung des Rohkristalls zu Substratscheiben folgt weitgehend dem Verfahren das für die Herstellung von Silizium-Scheiben für die Halbleiterindustrie entwickelt wurde. Sie sei deshalb hier nur stichwortartig beschrieben:

- Abtrennen des Kegelteils und des Endstücks
- Orientieren einer Stirnfläche parallel zur kristallografischen (111)-Ebene
- Rundscheifen (evtl. Rundpolieren) des Kristalls auf das spezifizierte Endmass wobei die Zylinderachse senkrecht zur (111)-Stirnfläche orientiert wird
- Abtrennen der Kristallscheiben parallel zur Stirnfläche
- Planlappen der Scheiben
- Polieren der Scheiben

An verschiedenen Stellen im Produktionsprozess sind Qualitätskontrollen eingeplant:

- Prüfen des Kristalls auf Versetzungen
- Prüfen auf Einschlüsse
- Prüfen auf Einhaltung der geometrischen Toleranzen der Scheiben
- Prüfen auf Oberflächenqualität der polierten Scheiben

Die Prüfung auf Versetzungen wie auch der Oberflächenqualität erfolgt durch chemisches Ätzen und anschliessende mikroskopische Prüfung. Geätzt wird mit einer 1:1-Mischung von konzentrierter Phosphorsäure/Schwefelsäure bei 150°C während 10 Minuten (oder 200°C/2 Minuten). Bei 100facher Vergrößerung und Nomarski-Interferenzkontrast sind die Versetzungen, Kratzer und Oberflächendefekte als Ätzgrübchen von Bruchteilen von μm (feinste Oberflächendefekte und Mikroausscheidungen) bis ca. 30–40 μm Grösse (Versetzungen) erkennbar. Die Abb. 6 zeigt die geätzte Oberfläche einer schlecht bearbeiteten Substratscheibe.

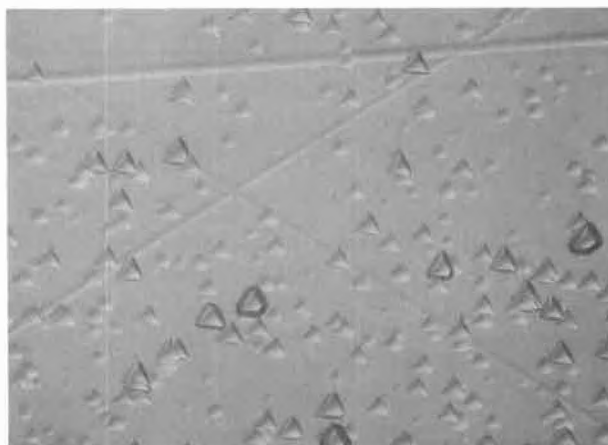


Abb. 6: Ätzbild einer schlecht polierten GGG-Oberfläche mit Kratzern und lokalen Oberflächenfehlern (runde und dreieckige Ätzgrübchen).

4. Verwendung von GGG

Kristallscheiben aus Gadolinium-Gallium-Granat (GGG) dienen als Substrate, d.h. Trägermaterial, für dünne magnetische Schichten, den Informationsträgern in den Magnetblasenspeichern. Die Magnetblasenspeicher sind eine neue Klasse von Massenspeichern. Sie zeichnen sich durch hohe Zuverlässigkeit, geringen Platz- und Leistungsbedarf aus; zudem geht die Information bei Stromausfällen nicht verloren. (Im Gegensatz z.B. zu Halbleiterspeichern.) Das Speicherprinzip beruht auf kleinen Bereichen (Durchmesser ca. $2\ \mu\text{m}$), die in der ca. $2\ \mu\text{m}$ dicken magnetischen Schicht entgegengesetzt zu ihrer Umgebung magnetisiert sind und sich bewegen lassen. Die Magnetblasenspeicher wurden dem Konzept nach 1967 bei den Bell Laboratories in USA erfunden [17]. Der Aufbau eines Magnetblasenspeichers ist in Abb. 7 schematisch dargestellt.

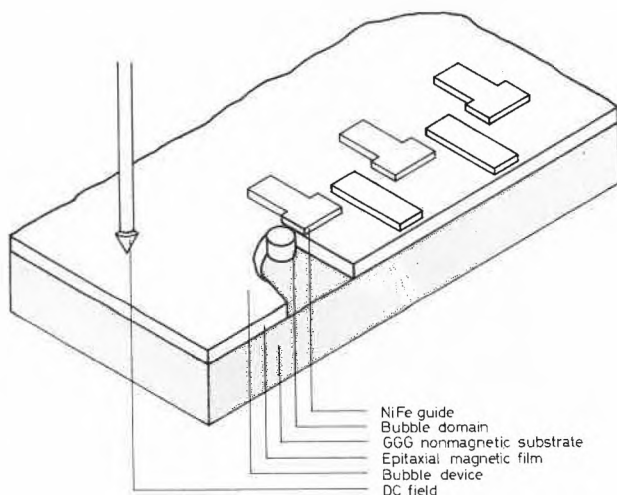


Abb. 7: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Magnetblasenspeichers mit dem GGG-Substrat (punktiert) und darauf der magnetischen Schicht. Das NiFe-Muster definiert den Bewegungspfad der magnetischen Bereiche.

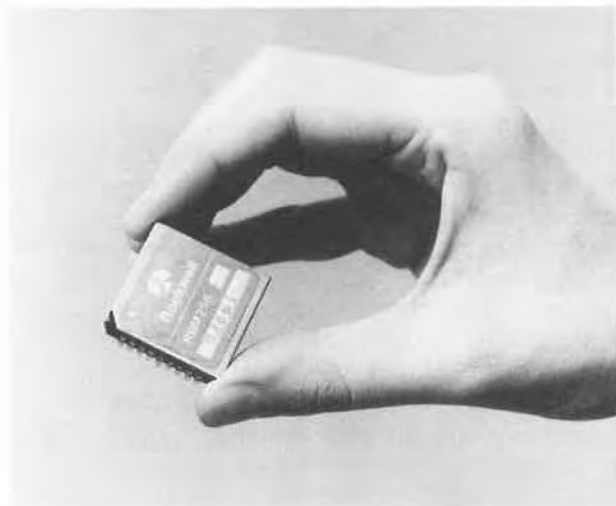


Abb. 8: Ein fertig verpacktes Speichermodul mit 256000 Speicherplätzen der Firma Rockwell, USA.

Abb. 8 zeigt ein Speichermodul der Fa. Rockwell mit 256000 bits Speicherkapazität. Dem Substrat aus GGG kommt eine wesentliche Bedeutung zu. Es ist nicht nur Träger, sondern auch Keim für das Wachstum der magnetischen Speicherschicht bei der Fertigung der Speicher. Dementsprechend werden sämtliche Fehler des Substrats in der Schicht wieder gefunden. Versetzungen im Substrat wachsen in der epitaktischen Schicht weiter. Einschlüsse im Substrat, nahe der Substratoberfläche, geben Anlass zu Spannungen im Gitter des Substrats und der epitaktischen Schicht; die Bewegung der magnetischen Domänen wird dadurch behindert, was das störungsfreie Funktionieren des Speichers verunmöglicht.

Im weiteren sind eine ganze Reihe von geometrischen Größen wie Durchmesser, Dicke und Ebenheit spezifiziert.

Mit dem zunehmenden Interesse an Magnetblasenspeichern nimmt auch der Bedarf an Substratmaterial rapide zu. Weltweit sind nach Schätzungen des Autors folgende Mengen an GGG-Substraten verbraucht worden:

	1976	1977	1978	1979	1980
Menge / $10^8\ \text{cm}^2$	0,3	0,6	1,4	2,6	3,7
Umsatz / $10^5\ \$$	1,1	2,5	4,8	8	11

Die weiteren Aussichten für die Magnetblasenspeicher werden optimistisch beurteilt. Das Marktvolumen für Magnetblasen-Speichersysteme soll 1985 bei 500–800 Mio $\$/a$ liegen.

Der Wertanteil für das Substratmaterial wird mit ca. 10% angenommen, was einem Weltmarktvolumen von 50–80 Mio $\$$ oder 16–26 Mio cm^2 Substratfläche entspricht.

Zusammenfassung

Die Herstellung hochperfekter Einkristalle von Gadolinium Gallium Granat (GGG) nach der Methode von Czochralski wird beschrieben: Ofenaufbau, Tiegelgröße, Wachstumsgeschwindigkeit, Drehzahl, kontrollierte Atmosphäre. Die erhaltenen Kristalle weisen Versetzungskonzentrationen von weniger als $0,5/\text{cm}^2$, geringe Einschlussdichten und wenig innere Spannungen auf. Polierte Scheiben von GGG werden als Substratmaterial für das epitaktische Aufwachsenlassen von dünnen Magnetschichten zur Fertigung von Magnetblasenspeichern eingesetzt.

Dr. Walter Stählin und Rolf Wolfensberger, Schweizerische Aluminium AG, CH-8212 Neuhausen am Rheinfall

Literaturverzeichnis

- 1 E. D. Kobb und R. A. Laudise: J. Cryst. Growth 29 (1975) 29
- 2 R. C. Linares: private Mitteilung (1976)
- 3 R. C. Linares: Solid State Comm. 2 (1964) 229
- 4 C. D. Brandle, D. C. Miller und J. W. Nielsen: J. Cryst. Growth 12 (1972) 195.
- 5 D. F. O'Kane, V. Sadagopan, E. A. Giess und E. Mendel: J.

- Electrochem. Soc. 120 (1973) 1272.
- 6 *N. M. P. Low* und *H. H. Quon*: *J. Can. Ceram. Soc.* 42 (1973) 31.
 - 7 *M. Sakai*, *I. Hirai* und *H. Tominaga*: *Fujitsu Scient. & Techn. J.* 1976 (6) 139.
 - 8 *C. D. Brandle*: *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 1855.
 - 9 *M. Allibert*, *C. Chatillon*, *J. Mareschal* und *F. Lissalde*: *J. Cryst. Growth* 23 (1974) 289.
 - 10 *W. Schmidt* und *R. Weiss*: *J. Cryst. Growth* 43 (1978) 515.
 - 11 *W. Schmidt* und *W. Stählin*: First European Conference on Crystal Growth, Zürich 1976, Abstract 136.
 - 12 *F. G. Garabedian*, *M. Kestigian*, *M. L. Cohen* und *P. C. v. Thüna*: *Ceramic Bull.* 55 (1976) 726.
 - 13 *K. Takagi*, *T. Ikeda*, *T. Fukazawa* und *M. Ishii*: *J. Cryst. Growth* 38 (1977) 206.
 - 14 *D. Mateika*, *P. Flisikowski*, *H. Kohler* und *R. Kilian*: *J. Cryst. Growth* 41 (1977) 262.
 - 15 *D. Mateika*: *Deutsche Offenlegungsschrift* 2615554, 9.4. 1976.
 - 16 *S. Geller*, *G. P. Espinosa*, *L. D. Fullmer* und *P. B. Crandall*: *Mat. Res. Bull.* 7 (1972) 1219.
 - 17 *A. H. Bobek*: *Bell Syst. Techn. J.* 46 (1976) 1901.

A Series of TI-59 Programs to Assist in Ultracentrifugal Studies



J. Steensgaard* (picture)
and H. E. Roth**

- * Institute of Medical Biochemistry, Aarhus University
 ** Kontron Analytic International, Bernerstrasse-Süd 169,
 CH-8048 Zürich

Abstract

Modern preparative ultracentrifuges are not only able to offer high centrifugal speeds and high G-forces. They are typically high precision instruments affording accurately controlled centrifugal acceleration, speed, deceleration, and the external conditions like rotor temperature and rotor chamber vacuum are equally well defined. As a complete centrifugal experiment thus is a well defined entity with respect to physical parameters, experiments that lead to desired separations can be predicted theoretically, and experimental results can be used to estimate molecular parameters like sedimentation coefficients, and in some case molecular weights, diffusion coefficients and partial specific volumes of particles. The calculations that enhance the efficient use of an ultracentrifuge differ of course very much in degrees of difficultness from problem to problem. Some can be solved only on a rather large computer, but a substantial amount of the most basic and at the same time the most useful computations can be done by use of programmable pocket calculator with programs on magnetic type. The present paper will describe some of the computational problems that can be solved by the large computers only, and some important problems that require a pocket calculator only. A future with a widespread use of desk top computers to solve centrifugal problems is foreseen.

1. Use of large computers

Large computers are indispensable in some areas of this subject, as e.g. for genuine simulation of centrifugal separations, for repeated calculations of sedimentation coefficients, or for designing new ultracentrifuge rotors. We shall here use the simulation problem as an example of the use of large computers in connection with ultracentrifugation. The calculation of sedimentation coefficients can be done also on a programmable pocket calculator, and shall be treated in detail later. Many factors determine the outcome of centrifugal separations. The choice of centrifugal conditions (r. p.m., rotor, and temperature) is important as well as the choice of gradient type and gradient material. When the amount of sample material is limited or when the centrifugations require long centrifugal runs, it can be an advantage to simulate the experiments on a computer to obtain optimal experimental conditions. For the innocent bystander, some information on the composition of the sample (possibly obtained by a pilot run of the sample) is fed into the computer. A guess on good experimental conditions is provided also. On the screen of the computer a centrifuge tube then appears showing what is going on in the rotor. The sample band starts to sediment, and if separation is achieved it can be seen when to interrupt the centrifugation. Now if no good separation is achieved, conditions can be changed, and the simulation repeated. This can be continued until the desired separation is achieved, and then finally the actual experiment should only be done in the centrifuge. As computer simulation of an overnight run can be finished in few seconds, the use of computer simulation can save a substantial amount of time, and in many cases expensive sample materials and gradient materials are saved also. Mathematically, computer simulations of ultracentrifuge experiments can be performed in different ways. Two approaches shall be outlined here. The simplest approach is based on a division of the centrifuge tube into a large number of small imaginary segments, separated by imaginary vertical planes. Because these

segments by choice are small, the amount of substance that sediments out of one segment and into the next one can be calculated. Furthermore, the amount of substance, that diffuses in or out of the individual segments, can be estimated also. All these calculations are carried out in sequence for each individual segment from top to bottom of the tube, and after one sequence of calculations the concentrations in the individual segments are adjusted accordingly, and a new sequence of calculations is performed. Each sequence represents centrifugation in a few seconds or minutes depending on the problem in question. However, because of the computational speed of modern computers, even long centrifugations can be simulated in a short time. This approach has been described in details by Cox [1-4] for analytical rotors, and for zonal-rotors using sucrose gradients by Steensgaard et al. [5-7]. An example is shown in Fig. 1.

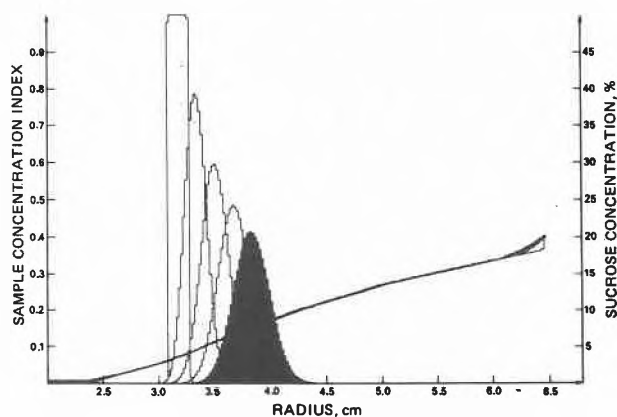


Fig. 1: Computer-drawn plot of the results of a simulated zonal centrifugation of IgG. The block zone on the left is the initial sample zone, whereas the solid black Gaussian-shaped zone is the calculated final zone. The other Gaussian zones are intermediates between the initial and the final zone. The gradient was isokinetic, and the sedimentation coefficient of IgG was taken as 7.0 S and the diffusion coefficient as 4.0×10^{-7} cm²/sec. Reproduced from Steensgaard and Funding (1974).

A far more comprehensive approach has been devised by Sartory et al. [8], that included the most widely used gradient materials and allows most rotors in use. The programs therefore are accordingly more complicated and spacious. Sedimentational movements of particle bands and of the gradient solute is calculated by a variation of the method of Ifft et al. [9], and the diffusional movements by an expansion of the Lam equation. Again changes are calculated for a short period of time, and the summed changes give the full picture of the motion of sample particles and gradient particles in the rotor. An example of a simulated isopycnic centrifugation is given in Fig. 2.

2. Use of programmable pocket calculators

A series of programs all dealing with centrifugal problems has been developed for use in TI-59 calculators.

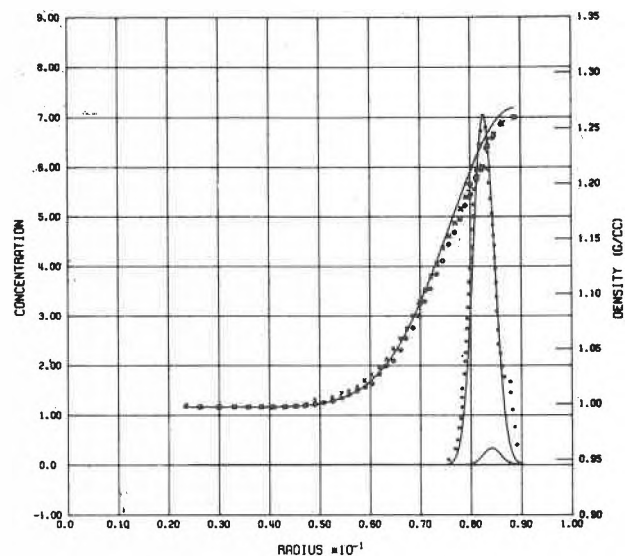


Fig. 2: CsCl step gradient in B-XV rotor with and without sample zone of bovine serum albumin (BSA). CsCl density gradient simulated (—), recovered from rotor without (○○○○) and with (××××) BSA. BSA sample (including dimer) zone profile simulated (—) and experimental (●●●●). Initial gradient: With BSA, 1344 ml [0.01 M tris-HCl (pH 7.5)]; 33 ml [sample containing 44 mg BSA/ml, 0.01 M tris-HCl (pH 7.5), and 3 ml 0.01 M tris-HCl (pH 7.5), CsCl to a density of 1.497 g/cm³]; 290 ml [0.01 M tris-HCl (pH 7.5), CsCl to a density of 1.497 g/cm³]. Without BSA, 1373 ml [0.01 M tris-HCl (pH 7.5)]; 293 ml [0.01 M tris-HCl (pH 7.5), CsCl to a density of 1.497 g/cm³]. Simulated as: 2.4- to 7.97-cm rotor radius, 0.997 g/cm³ gradient density; 7.97- to 8.01-cm, linear interpolation 0.997-1.043 g/cm³; 8.01- to 8.06-cm, 1.043 g/cm³; 8.06- to 8.10-cm, linear interpolation 1.043-1.497 g/cm³; 8.10- to 8.89-cm, 1.497 g/cm³ (sample zone 7.99-8.08 cm). Rotor velocity: acceleration, 0.32 hr, 1500-25,319 rpm; 9.11 hr at 25,319 rpm; deceleration, 0.34 hr, 25,319-1500 rpm. Reproduced from Sartory et al. (1976).

The programs comprise a collection of smaller programs that typically are used in the laboratory and a series of more involved programs that allow the calculations of sedimentation coefficients and when possible evaluation of some molecular parameters. Both of these shall be outlined in the following.

The first group comprises programs for

- 1) Evaluation of the force/time integral $\left(\int_0^t \omega^2 dt \right)$.
- 2) Estimation of one of the following parameters if the two others are known: R.P.M., RCF and rotor radius.
- 3) Internal check of instrument by comparison of tachometer readings, revolution counter and integrator readings.
- 4) Calculation of sedimentation velocity of particles.
- 5) The calculation of safe maximum rotor speed if the density of the material to be centrifuged exceeds 1.2 for some commonly used gradient materials. This program also can calculate the density of some commonly used gradient materials from given concentrations.

6) Interconversions of volumes and radius for zonal rotors.

7) Radioactive decays.

The second group of programs contain programs for estimation of sedimentation coefficients upon sucrose density centrifugation, and programs for evaluation of molecular parameters. These shall be discussed in more details here.

The sedimentation coefficient of a particle or a molecule is a measure of its sedimentation velocity in an ultracentrifuge. If expressed in *Svedberg* units [10], it reflects the sedimentation velocity recalculated to a unit centrifugal field, and for the sake of convenience it is multiplied by 10^{13} . The molecular weight of the particle can sometimes be calculated when the sedimentation coefficient (the *s*-value) is known, but in medical and biological sciences the sedimentation coefficient is frequently used as a measure of particle or molecular size. It is rather easy to calculate the sedimentation coefficient when chemically pure particles or molecules are centrifuged in an analytical ultracentrifuge. However, it is a very typical problem in the biological sciences that the particles only exist in a partially purified form, and that estimation of their sedimentation coefficient only can be done by gradient centrifugation methods. The presence of a gradient complicates the problem of calculating sedimentation coefficients because the gradient gives changing values of density and viscosity throughout the centrifugal path for the particle. Martin and Ames developed the principal formula for calculation of sedimentation coefficients upon gradient centrifugation [11]. The formula is as follows:

$$s_{20,w} \int_0^t \omega^2 dt = \frac{\rho_p - \rho_{20,w}}{\eta_{20,w}} \int_i^r \frac{\eta_{T,m}}{\rho_p - \rho_{T,m}} \frac{dR}{R}$$

Where $s_{20,w}$ is the sedimentation coefficient recalculated to centrifugation in water at 20°C, $\omega^2 dt$ is the so-called force-time integral, ρ is density and η is viscosity with the indices *p* to denote the particle, *T* the temperature, *m* the present medium of centrifugation and *W* denotes water. Finally *R* denotes rotor radius. Taking centrifugation with use of zonal rotors as an example one has at the end of the centrifugation a series of tubes containing the rotor content as a series starting from the centre of the rotor. The number of tubes is typically around 65, each containing 10 ml. Each fraction collected represents a convenient radical step for performing the integration needed in the Martin and Ames formula. Furthermore, the sucrose concentration and the biological activity or activities can be estimated for each of the tubes. Thus because density and viscosity can be calculated from sucrose concentration and rotor temperature, $\eta_{T,m}$ and $\rho_{T,m}$ can be computed [12, 13]. Then a numerical integration can be performed either fully computerized [14] or by involvement of sedimentation constants [15]. Both approaches are possible

with the pocket calculator programs developed for this purpose.

An example of the use of these programs for estimation of sedimentation coefficients are given in Fig. 3. The sample contained a mixture of free immunoglobulins with a sedimentation coefficient of about 7 S (*Svedberg* units) and immune complexes with a sedimentation coefficient of about 15 S. As seen the complexes are completely separated and the sedimentation coefficients can be calculated with good accuracy. It should be noted that because of the design of zonal rotors there is a complicated relationship between effluent volume and rotor radius. To compensate for this it is advantageous to plot the experimental results on special graph paper to ensure proper correction for radial dilution in the rotor.

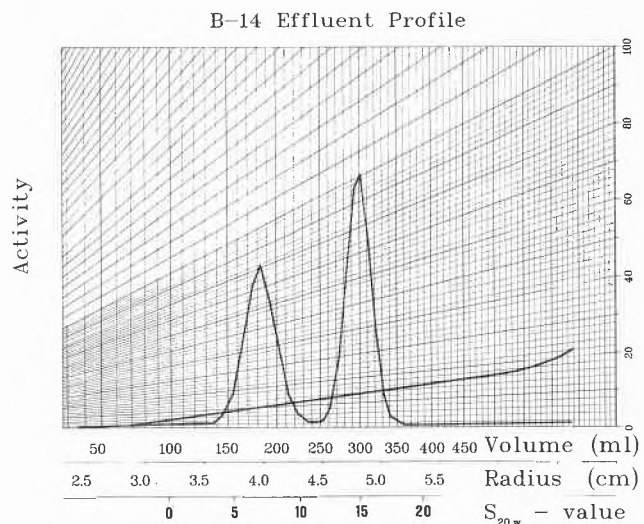


Fig. 3: Calculated sedimentation coefficients from zonal centrifugation results. A sample containing IgG and IgG-immune complexes were centrifuged for 6 hours at 48 000 rpm at 8°C. The data were plotted on this special paper to obtain a correction for sectorial dilution and to obtain an x-axis that is linear with respect to rotor radius. The sedimentation coefficients on the lowest scale on the x-axis were calculated using the TI-59 programs as described in the text.

In the set of programs developed for centrifugal experiments a program is included for evaluation of molecular weights from experimentally obtained sedimentation coefficients. One part of these attempts to calculate the molecular weights based on centrifugation of standard substances. Another part attempts to do so from known values of the frictional ratios and the partial specific volumes of the particles in question. To check different assumptions on a new and unknown molecule the program is made so that if three of the following parameters are known the fourth can be calculated: the sedimentation coefficient, the molecular weight, the frictional ratio and finally the partial specific volume (the reciprocal of the particle density).

3. Future use of computers to facilitate centrifugal experiments

Because a preparative ultracentrifuge with an assortment of rotors and other accessories is both a sophisticated and also an expensive piece of equipment most scientists want to get as much as possible out of it. Facilities for computations are therefore very desirable. The above mentioned newly developed programs on magnetic cards for use in a TI-59 pocket calculator can solve several of these problems, and more problems can be solved the same way. However, the pocket computers have limitations in numerical capacity as well as limitations in their capacity to drive external printing or plotting devices. Modern desk top computers overcome these limitations, and they can moreover be used to control the coming generations of ultracentrifuges. Thus it is in principle possible to start a series of centrifugal experiments by numerical simulation of the intended centrifugal runs to obtain the optimal centrifugal conditions. Then, the computer assures that these optimized conditions are fed into the microprocessors of the centrifuge. Upon centrifugation sedimentation coefficients and other desired parameters are calculated and finally the results are printed and plotted in the way, that serves the purpose in question best.

Acknowledgement

The authors like to thank J. Frick for programming work and Mrs. Y. Müller for preparing the manuscript. The TI 59 programs are commercially available through KONTRON Analytic. Desktop microcomputer programs are in preparation for PSI 80 systems from KONTRON.

Zusammenfassung

Präparative Ultrazentrifugen bieten heutzutage extreme Schwerefelder bei hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten. Die Generation der Digitalzentrifugen sind Präzisionsinstrumente mit kontrolliertem An- und Auslauf; Geschwindigkeit, Rotortemperatur und Rotorkammervakuum sind exakt bestimmt. Dadurch ist ein Zentrifugationsexperiment in seiner Gesamtheit theoretisch berechenbar und seine Trenneigenschaften vorauszusagen. Ebenso können Versuchsergebnisse als Grundlage dienen, molekulare Grössen wie Sedimentationskoeffizienten, in manchen Fällen auch Molekulargewichte, Diffusionskoeffizienten und spezifische Partialvolumina von Teilchen, zu berechnen. So werden Problemstellungen auf präparativen Ultrazentrifugen gelöst, die früher kostspieligen analytischen Ultrazentrifugen vorbehalten waren. Die dabei anfallenden Rechenoperationen sind von Probe zu Probe sehr verschieden. Einige können nur auf Grosscomputern gerechnet werden, aber ein grosser Teil der grundsätzlichen und am häufigsten gebrauchten Berechnungen kann auf pro-

grammierbaren Taschenrechnern mit Magnetkarten durchgeführt werden.

Die vorliegende Veröffentlichung gibt einen Einblick, was heute schon machbar ist und was uns die kommende Generation von Tischcomputern an weiteren Möglichkeiten eröffnen wird.

Dr. J. Steensgaard, Institute of Medical Biochemistry, University of Aarhus, DK-8000 Aarhus C, Denmark, and Dr. H.E. Roth, Kontron Analytic International, Bernerstrasse-Süd 169, CH-8048 Zürich, to whom correspondences should be sent.

References

- 1 Cox, D.J.: Computer simulation of sedimentation in the ultracentrifuge. I. Diffusion. *Arch. Biochem. Biophys.* 112 (1965) 249.
- 2 Cox, D.J.: Computer simulation of sedimentation in the ultracentrifuge. II. Concentration-independent sedimentation. *Arch. Biochem. Biophys.* 112 (1965) 259.
- 3 Cox, D.J.: Computer simulation of sedimentation in the ultracentrifuge. III. Concentration-dependent sedimentation. *Arch. Biochem. Biophys.* 119 (1967) 230.
- 4 Cox, D.J.: Computer simulation of sedimentation in the ultracentrifuge. IV. Velocity sedimentation of self-associating solutes. *Arch. Biochem. Biophys.* 129 (1969) 106.
- 5 Steensgaard, J., Funding, L., and Meuwissen, J.A.T.P.: Simulation of rate-zonal centrifugation on a digital computer. *Eur. J. Biochem.* 39 (1973) 481.
- 6 Steensgaard, J., Funding, L., and Meuwissen, J.A.T.P.: A FORTRAN program for simulation of zonal centrifugation, in: *Methodological Developments in Biochemistry* (E. Reid, ed.), Vol. 4, pp. 67-80, Longman, London (1974).
- 7 Steensgaard, J., and Møller, N.P.H.: Computer simulation of density-gradient centrifugation. *Subcellular Biochemistry* (Ed. D.B. Roodyn) Plenum Press. 6 (1979) 117.
- 8 Sartory, W.K., Halsall, H.B., and Breillat, J.P.: Simulation of gradient and band propagation in the centrifuge. *Biophys. Chem.* 5 (1976) 107.
- 9 Ifft, J.B., Voet, D.H., and Vinograd, J.: The determination of density distributions and density gradients in binary solutions at equilibrium in the ultracentrifuge. *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 1138.
- 10 Svedberg, T., and Pedersen, K.O.: *The ultracentrifuge*, Oxford University Press, Oxford (1940).
- 11 Martin, R.G., and Ames, B.N.: A method for determining the sedimentation behaviour of enzymes: Application to protein mixtures. *J. Biol. Chem.* 236 (1961) 1372.
- 12 Barber, E.J.: Calculation of density and viscosity of sucrose solutions as a function of concentration and temperature. *Natl. Cancer Inst. Monogr.* 21 (1966) 219.
- 13 Berman, A.S.: Theory of centrifugation: Miscellaneous studies. *Natl. Cancer Inst. Monogr.* 21 (1966) 41.
- 14 Bishop, B.S.: Digital computation of sedimentation coefficients in zonal centrifuges. *Natl. Cancer Inst. Monogr.* 21 (1966) 175.
- 15 Steensgaard, J., Møller, N.P.H., and Funding, L.: Rate zonal centrifugation: Quantitative aspects, in: *Centrifugal Separations in Molecular and Cell Biology* (G.B. Birnie and D. Rickwood, eds.), pp. 115-168, Butterworths, London (1978).

Bestimmung nicht-flüchtiger Nitrosamine mit Hilfe der HPLC/TEA-Kopplung*



H. Michael Widmer



Karl Grolimund

Forschung Analytik, Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

Abstract

From animal tests it is recognized that N-nitroso compounds are extreme potential chemical carcinogens. Appropriate analytical methods have been introduced to determine trace amounts of these chemical compounds. In recent years the thermal energy analyzer has found wide application in combination with chromatographic procedures and today this technique belongs to the most important ones to determine N-nitroso compounds.

However, the thermal energy analyzer methods have been introduced mainly to investigate volatile nitrosamines in food products, beverages and tobacco products. Consequently the interest was focussed on the gas chromatography—thermal energy analysis.

Recently there has been some concern over the presence of N-nitroso-compounds as impurities in products of the chemical and allied industries. Here the interests concentrated on non-volatile nitrosamines and there was a need to develop the liquid chromatography—thermal energy analysis and to make this combined instrumental method suitable for routine investigations. The following paper describes some aspects of efforts aimed at this goal.

1. Einleitung

Die Entwicklung der Flüssigchromatographie in den letzten Jahren ist gekennzeichnet durch Bemühungen in zweierlei Hinsicht:

- Fortschritte in der eigentlichen chromatographischen Trennung durch verbesserte Säulenmaterialien und besondere Trennverfahren, wie z. B. Ionenpaarverteilungschromatographie
- Fortschritte im Nachweis der getrennten Substanzen, indem einerseits allgemeine, andererseits ganz spezifische Detektoren gesucht und eingesetzt werden.

Der Thermal Energy Analyzer Detektor, kurz TEA-Detektor** genannt, ist ein solches spezifisches Detek-

* Vortrag gehalten am 10. September 1980 am III. Schweizerischen HPLC-Symposium (Kontron Symposium) in den Räumen der Universität Zürich.

** Der TEA-Detektor wurde von der Firma Thermo Electron Corporation, Waltham, Mass. 02154 entwickelt und auf den Markt gebracht: Modell 502.

tionsmittel, das ursprünglich zum qualitativen und quantitativen Nachweis von gaschromatographisch getrennten Nitrosaminen entwickelt wurde [1–3].

Die heutige, spurenbezogene Analytik der N-Nitrosamine ist gekennzeichnet durch die speziellen Möglichkeiten und Bedürfnisse, die sich bei der Untersuchung von Lebensmitteln (z. B. Fleischwaren) [4–7], Genussmitteln (Tabakwaren) [8–11] und deren Matrixeffekte ergeben. Die heute üblichen Cleanup-Verfahren und Nitrosaminbestimmungen sind immer noch von den speziellen Erfordernissen solcher Untersuchungen geprägt. Sie sind aber nicht immer geeignet für die Untersuchungen von Produkten der industriellen Spezialitätenchemie.

Historisch begründet unterscheidet man flüchtige, leicht gaschromatographierbare, und nichtflüchtige Nitrosamine, zu deren Trennung flüssigchromatographische Methoden herangezogen werden müssen.

Die Kontroverse um Nitrosamine entstand aus der Einsicht, dass sich diese Substanzklasse im Tierversuch als stark carcinogen erwies und in ihrer Wirkung den Aflatoxinen kaum nachsteht. Dabei kann gezeigt werden, dass die niedermolekularen und somit auch flüchtigeren Nitrosamine gefährlicher sind als die höhermolekularen, nicht-flüchtigen Verbindungen. Es ist daher kaum verwunderlich, dass sich das analytische Interesse bei Lebensmitteluntersuchungen vor allem auf das N-Nitrosodimethylamin (NDMA) und die andern flüchtigen Nitrosamine konzentrierte, und vor allem der GC/TEA-Kombination grosse Bedeutung zugemessen wurde, währenddem der LC/TEA-Kopplung weit weniger Beachtung geschenkt wurde. In der Tat kann in der Literatur eingesehen werden, dass die Nachweisgrenzen zur Nitrosaminbestimmung für die LC/TEA-Methode etwa 10fach höher, also ungünstiger liegen als bei der GC/TEA-Kopplung.

Die chemische Industrie interessiert sich indessen um die Nitrosaminanalyse in ganz andern Stoffsystemen als die Lebens- und Genussmittelchemie, nämlich um die Bestimmung in pharmazeutischen und agrochemischen Produkten und in Gebrauchs- und Abwassern. Unsere Erfahrung zeigt, dass hier nicht so sehr die flüchtigen Nitrosamine im Vordergrund stehen, als vielmehr die nicht-flüchtigen Substanzen. Es galt daher, die LC/TEA-Kopplung so weit zu entwickeln, dass sie der Nachweisgrenze der GC/TEA-Kombination gleichkam.

Diese Nachweisgrenze liegt heute bei ca. 10^{-9} g/g (1 ppb). Wir möchten über solche, von uns entwickelten LC/TEA-Methoden berichten.

2. Der TEA-Detektor

Die Spezifität des TEA-Detektors beruht auf der katalytischen Spaltung der N–NO-Bindung in N-Nitrosaminen, wobei, unabhängig von der Natur des zu

analysierenden N-Nitrosamins das NO-Radikal entsteht. Die gezielte Spaltung dieser Bindung ist dadurch möglich, dass die N–N-Bindung im Gegensatz zur C–C, C–H, C–O, C–N und N=O-Bindung wesentlich schwächer ist (siehe Tabellen 1 und 2).

Tabelle 1: Bindungsstärken in organischen Verbindungen

Bindung	Bindungsenergie in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
C–C	348
C=C	611
C≡C	833
C–H	414
C–N	301
C–O	356
N–H	389
N–O	222
O–H	460

Tabelle 2: Bindungsstärken der N–N-Bindung in N-Nitroso-Verbindungen

N-Nitrosamin-Bindung	Bindungsenergie in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{NO}$	218
$\{(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\}_2\text{N}-\text{NO}$	226
$\{(\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\}_2\text{N}-\text{NO}$	180
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{NO}$	46

Abb. 1 gibt eine schematische Darstellung des TEA-Detektors wieder.

Das durch chromatographische Methoden abgetrennte Nitrosamin gelangt im unter Hochvakuum stehenden Detektor vorerst in den katalytischen Ofen, wo das Molekül gespalten wird. Je nach der Natur des Nitrosamins sind für diese Spaltung unterschiedliche Temperaturen erforderlich.

Nach der Zersetzung werden alle Fragmente mit Ausnahme des NO-Radikals in einem entsprechenden Kühlfallensystem auskondensiert, während das NO-Radikal in eine Reaktionskammer übergeführt wird, wo es durch die Einwirkung von Ozon in NO_2^* übergeführt wird. Dieses befindet sich in einem elektronisch angeregten Zustand und fällt unter Aussendung von Licht im Gebiet des nahen IR in den Grundzustand zurück. Das Licht wird auf eine Photokathode geleitet, und das dabei entstehende elektrische Signal wird in einem Photomultiplier verstärkt und ausgewertet. Das registrierte Signal ist proportional zur ursprünglichen Nitrosamin-Menge und kann entsprechend analytisch ausgewertet werden.

Da das ganze System des TEA-Detektors unter Vakuum steht, entstehen chromatographische Peaks, die sich kaum von andern Detektorsignalen der Chromatographie unterscheiden, obwohl mit dem katalytischen Ofen, dem Kühlfallensystem und der Reaktionskammer grosse Totvolumen vorliegen.

Abb. 2 zeigt das LC/TEA-Chromatogramm eines Referenz-Nitrosamingemisches, bestehend aus N-Nitrosodimethylamin, N-Nitrosodiäthylamin, N-Nitrosodi-

propylamin, N-Nitrosodiisopropylamin, N-Nitrosodibutylamin, N-Nitrosopiperidin und N-Nitrosopyrrolidin. Im Vergleich dazu liegt in Abb. 3 das GC/TEA-Chromatogramm eines Nitrosamin-Gemisches vor. Dieser Vergleich zeigt, dass mit der GC/TEA- und LC/TEA-Kopplung Chromatogramme mit Trennleistungen und Effizienzen erhalten werden, die denjenigen konventioneller Chromatographie-Methoden entsprechen.

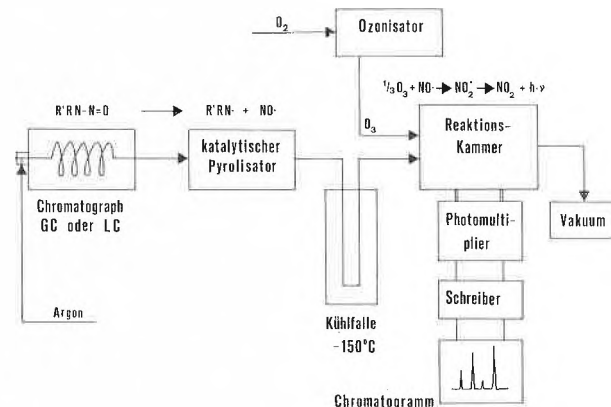


Abb. 1: Schematische Darstellung des TEA-Detektors

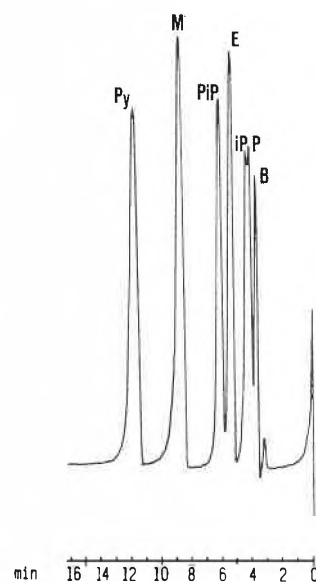


Abb. 2: HPLC/TEA-Chromatogramm von
 B: N-Nitrosodibutylamin PiP: N-Nitrosopiperidin
 P: N-Nitrosodipropylamin M: N-Nitrosodimethylamin
 iP: N-Nitrosodiisopropylamin Py: N-Nitrosopyrrolidin
 E: N-Nitrosodiäthylamin

3. Das Prinzip der TEA-Detektion

Zum Nachweis der Nitrosamine mit Hilfe des TEA-Detektors sind folgende Teilaspekte wichtig [3]:

- zur Identifizierung der zu analysierenden Nitrosamine ist vor der TEA-Detektion eine reproduzierbare, konstante Retentionszeiten ergebende chro-

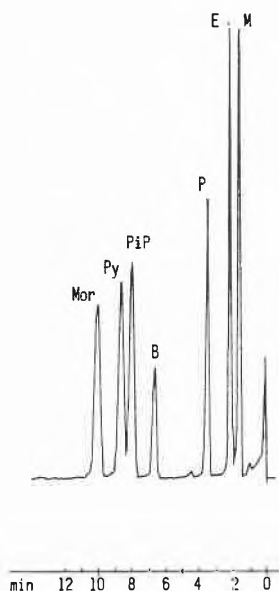


Abb. 3: GC/TEA-Chromatogramm von
 M: N-Nitrosodimethylamin PiP: N-Nitrosopiperidin
 E: N-Nitrosodiäthylamin Py: N-Nitrosopyrrolidin
 P: N-Nitrosodipropylamin Mor: N-Nitrosomorpholin
 B: N-Nitrosodibutylamin

matographische Trennung notwendig; allenfalls müssen die durch ihre Retentionszeiten charakterisierten Nitrosamine vorerst durch andere Instrumentalmethoden, wie GC/MS, Spektroskopie oder Polarographie identifiziert oder durch Referenzsubstanzen bestätigt werden

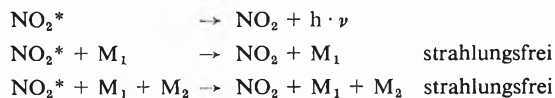
- bei der Ozon-Oxidation von NO zu NO₂, ist der elektronisch angeregte Zustand NO₂* nicht das einzige Reaktionsprodukt, vielmehr gibt es zwei sich konkurrierende Reaktionen



Ausbeute: $F_1^* = \frac{[NO_2^*]}{[NO_2] + [NO_2^*]} = f_1(T)$

Abb. 4 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Koeffizienten F_1^*

- das elektronisch angeregte Molekül NO₂* hat drei Möglichkeiten, in den Grundzustand zu gelangen, zwei davon sind strahlungsfrei und für uns nicht interessant, sie stellen Zwei- und Dreikörper-Kollisionen dar:



Ausbeute: $F_2^* = \frac{[NO_2^*(h \cdot \nu)]}{[NO_2^*(M_1)] + [NO_2^*(M_1, M_2)] + [NO_2^*(h \cdot \nu)]} = f_2(P)$

Abb. 5 zeigt die Druckabhängigkeit von F_2^* . Daraus ist ersichtlich, dass die durch die Verdampfung ver-

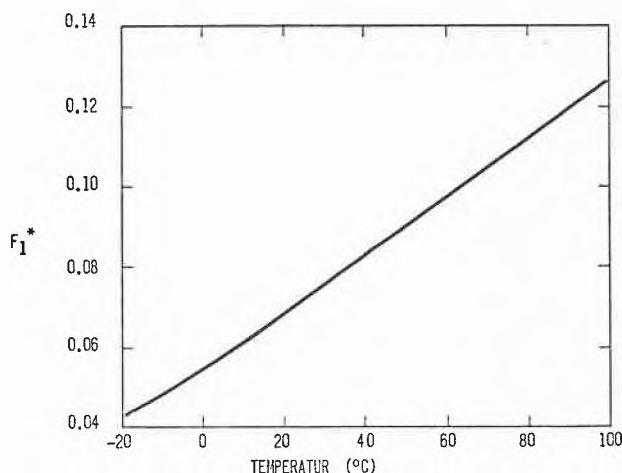


Abb. 4: Temperaturabhängigkeit von F_1^*

ursachen Druckschwankungen einen stark störenden Einfluss auf die Null-Linie haben und auch «ghost peaks» entstehen können, wenn Druckstöße im System auftreten.

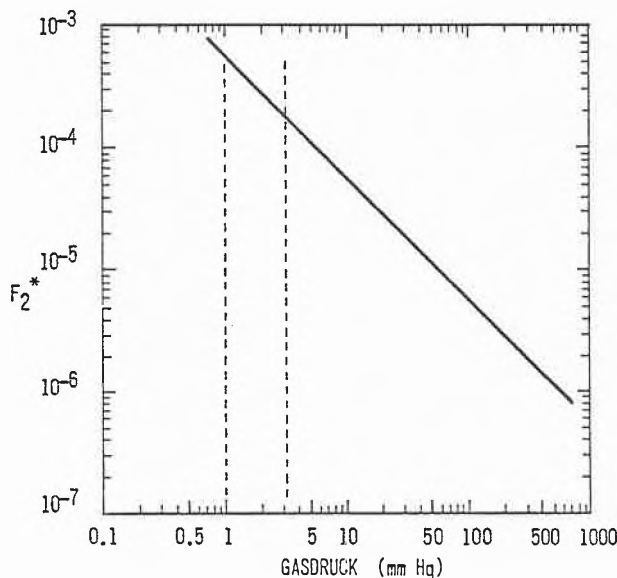


Abb. 5: Druckabhängigkeit von F_2^*

Die Erfahrung zeigt, dass sich die Signalausbeute nicht beliebig steigern lässt durch Verringerung des Druckes in der Reaktionskammer. Bei extremem Hochvakuum wird nämlich der Gasfluss durch die Reaktionskammer derart erhöht, dass die angeregten NO₂-Moleküle daraus entfernt werden, bevor sie den Grundzustand erreichen. Das Optimum ist von der Pumpenleistung und dem Trägergasfluss abhängig, dürfte aber bei 1 mm Hg liegen.

4. Die LC/TEA-Kopplung

In der Flüssigchromatographie ist die mobile Phase eine kondensierte Phase, und es gelangen weit grössere

Substanzmengen in den TEA-Detektor als dies bei der GC/TEA-Kopplung der Fall ist. An das Kühlsystem werden somit grosse Anforderungen gestellt.

Es ist nämlich so, dass nicht nur das angeregte NO_2^* -Molekül im TEA-Detektor Signale erzeugt, sondern auch viele andere Substanzen, inklusive Lösungsmittel, wie sie in der LC-Trennung von Nitrosaminen eingesetzt werden, wenn auch mit wesentlich kleinerer Quantenausbeute. Da diese Substanzen aber in weit grösseren Mengen vorkommen als die normalerweise in Spuren vorliegenden N-Nitrosamine, wirken sie sich störend aus. Die Zersetzungsprodukte der katalytischen Pyrolyse und die Begleitsubstanzen, sowie Lösungsmittel der Nitrosamine müssen daher vor der Ozon-Reaktionskammer wirkungsvoll entfernt werden. Hier liegt das Hauptproblem der LC/TEA-Kopplung.

Das Entfernen der im Kühlfallensystem auskondensierten Lösungsmittel wird normalerweise im Batch-Verfahren erreicht, dies muss bei fortdauernder Analyse recht häufig geschehen. In der Entleerungsphase ist aber der Detektor inaktiv, und es kommt somit zu wiederholten Unterbrüchen und lästigen Verzögerungen.

Wir haben daher zum Betrieb der LC/TEA-Kopplung eine kontinuierliche Entleerung der Kühlfallen entwickelt, die mit einem sekundären Vakuumsystem und ohne Beeinflussung der Analysenresultate problemlos läuft.

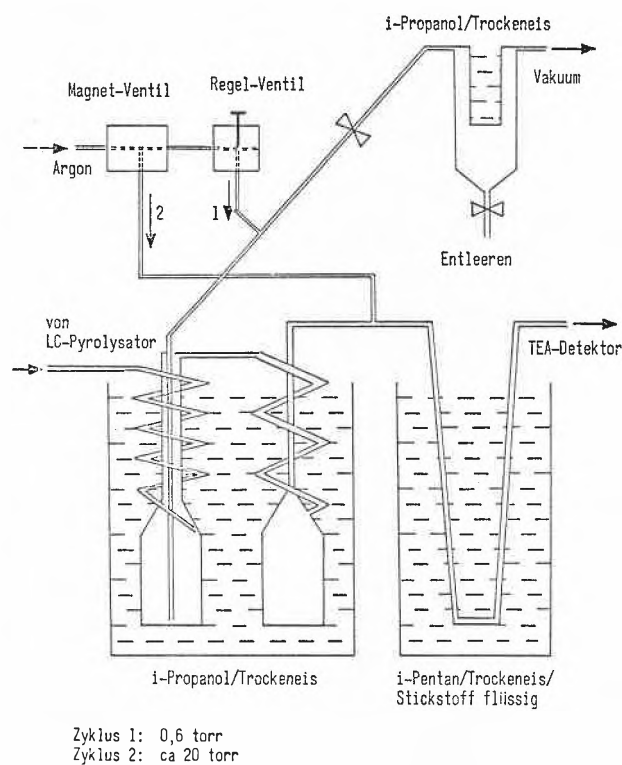


Abb. 6: Schematische Darstellung des sekundären Vakuumsystems zur kontinuierlichen Entleerung der Kühlfallen

Abb. 6 zeigt ein Schema dieses sekundären Vakuumsystems zum zeitsparenden, rationellen und kontinuierlichen Betrieb des LC/TEA-Kopplungssystems.

Um eine Aussage über die Lage der Nitrosaminpeaks relativ zu denjenigen der übrigen chromatographischen Banden zu erhalten, haben wir dem Thermal Energy Analyzer und damit auch dem Vakuumsystem einen UV-Detektor vorgeschaltet. Diese Anordnung erlaubt uns, Schätzungen über die Beeinflussung der für uns wichtigen Nitrosamin-Peaks durch störende Neben- und Hauptprodukte der Matrix anzustellen.

Mit diesen und zusätzlichen Eingriffen im optischen Teil des TEA-Detektors ist es uns beim heutigen Stand gelungen, die LC/TEA-Analyse soweit zu entwickeln, dass wir für LC/TEA-Untersuchungen bei gleichen absoluten Nitrosamin-Mengen die gleich tiefen Nachweisgrenzen erreichen wie bei der GC/TEA-Kopplung.

Zusammenfassung

Seit Mitte der fünfziger Jahre sind die Nitrosamine als stark carcinogene Substanzen im Tierversuch bekanntgeworden. 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 gaschromatographierbaren 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 Kopplung von flüssigchromatographischen Methoden mit dem TEA-Detektor.

Der folgende Artikel beschreibt Anstrengungen, die gemacht wurden, um für die HPLC/TEA-Kopplung etwa gleich tiefe Nachweisgrenzen zu erhalten, wie für die GC/TEA-Kombination. Zudem sollte die Methode rationell und routinemässig betrieben werden können.

Prof. Dr. H. Michael Widmer und Karl Grolimund, Forschung Analytik, Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

Literaturverzeichnis

- 1 D. H. Fine, F. Rufe und B. Gunther: Anal. Lett. 6 (1973) 731.
- 2 D. H. Fine und F. Rufe: IARC Sci. Publ. 9 (1974) 40.
- 3 D. H. Fine, D. Lieb und F. Rufe: J. Chrom. 107 (1975) 351.
- 4 D. F. Fine und D. P. Rounbehler: J. Chrom. 109 (1975) 271.
- 5 D. H. Fine und D. P. Rounbehler: IARC Sci. Publ. 14 (1976) 117.
- 6 G. Eisenbrand, B. Spiegelhalter, C. Janzowski, J. Kann und R. Preussmann; IARC Sci. Publ. 19 (1978) 311.
- 7 D. H. Fine, R. Ross, D. P. Rounbehler, A. Silvergleid und L. Song: J. AOAC 24 (1976) 1069.
- 8 K. D. Brunemann, J. Adams und D. Hoffmann: Abstr. Tob. Chem. Res. Conf., 31st (Greensboro N.C. 1977).
- 9 D. H. Fine: IARC Sci. Publ. 19 (1978) 267.
- 10 S. S. Hecht, C. B. Chen und D. Hoffmann: Accounts Chem. Res. 12 (1979) 92.
- 11 K. D. Brunemann, W. Fink und F. Moser: Oncology 37 (1980) 217.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Wintertagung 1981

Unter dem Vorsitz seines Präsidenten, Dr. *Max Rutishauser* führte der Schweizerische Chemiker-Verband am 27. Februar seine diesjährige Wintertagung und Generalversammlung im Stadtsaal von Zofingen durch.

Bei Eröffnung der Tagung, welche dem Thema «*Phytochemie – eine Tradition hat Zukunft*» gewidmet und von *U. Girard* dipl. Chem. HTL (Mitglied des Verbands-Vorstandes und zugleich Mitarbeiter in Firma Siegfried AG) organisiert worden war, konnte der Vorsitzende 200 Teilnehmer begrüßen, darunter von der Firma Siegfried AG als Tagungsreferenten die Herren Dr. *B. A. Siegfried* (Vorsitzender der Geschäftsleitung), Dr. *B. Siegfried* (Vizepräsident des Verwaltungsrates), Dr. *Turban* (Betriebsleiter Extraktfabrikation), Dr. *J. Stettler* (Abteilungsleiter Zentrale Analytik), Dr. *H. Bernhard* (Abteilungsleiter Extrakte) und Dr. *R. Schlumpf* (Hauptabteilungsleiter Pharma-Fabrikation).

Aus den insgesamt 6 Referenten* ergab sich ein lebendiges Bild von der immer noch aktuellen Bedeutung der Arzneipflanzen und der aus ihnen gewonnenen Arzneipräparate für die Medizin sowie von der Forschung und der Tätigkeit der Firma Siegfried AG als Herstellerin von Arzneipflanzen-Spezialitäten.

Nach dem Mittagessen, das den Tagungsteilnehmern von der Firma Siegfried offeriert wurde, fand die 62. ordentliche Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes statt. Das Protokoll der Versammlung findet sich nachfolgend abgedruckt.

Den Abschluss der Tagung bildete eine durch eine instruktive Tonbildschau eingeleitete Besichtigung der Firma Siegfried AG in geführten Gruppen, welche eindrücklich bestätigte, dass die Heilpflanzenchemie nicht nur eine Tradition darstellt, sondern dass ihr auch für die Zukunft eine wichtige Rolle in der Medizin und Medikation zuzumessen ist. E. A. D.

* Kurzfassungen der gehaltenen Vorträge finden sich in der Rubrik «Vortragsreferate» dieses Heftes der CHIMIA.

Protokoll der 62. Generalversammlung

Freitag, den 27. Februar 1981, 14.45 Uhr, im Stadtsaal von Zofingen.

Anwesend (laut Präsenzliste): 88 Mitglieder.

Entschuldigt: die Herren Dr. *H. Brühwiler*, Dr. *K. Escher*, Dr. *H. Gerber*, Prof. Dr. *W. Richarz*, Prof. Dr. *W. Simon*, *K. Stalder* Ing. Chem.

Vorsitz: Dr. *Max Rutishauser*, Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.

Nach Begrüssung der anwesenden Mitglieder stellt der Vorsitzende fest, dass die Einladung zur 62. Generalversammlung termingemäss erfolgt ist und dass keine Abänderungsvorschläge zur Traktandenliste eingegangen sind; nach deren ausdrücklichen Genehmigung durch die Versammlung wird zur Abwicklung folgender Traktanden geschritten:

1. Das Protokoll der 61. Generalversammlung vom 15. Februar 1980 (siehe CHIMIA 34 [1980] 206, Ausgabe 4/80) wird einstimmig genehmigt und verdankt.

2. Der Tätigkeitsbericht von Präsident Dr. *Max Rutishauser* für das Jahr 1980 (siehe CHIMIA 35 [1981] 33, Ausgabe 1/81) wird einstimmig genehmigt.

Anschliessend wird das Andenken an die im Berichtsjahr verstorbenen, im Präsidialbericht namentlich erwähnten Mitglieder von der Versammlung in der üblichen Weise geehrt.

3. Rechnungsablage: Die von Quästor *W. Burri*, Ing. Chem., vorgelegte Jahresrechnung 1980 wird an die anwesenden Mitglieder verteilt, in verschiedenen Punkten ergänzend erläutert und nach Verlesen des Berichtes der Rechnungsrevisoren (Dr. *H. Zwicky* und *Ch. Gut*, dipl. Chem. HTL) durch Dr. *J. Druet* einstimmig genehmigt, verbunden mit der Décharge-Erteilung an Quästor und Vorstand.

4. Budget und Jahresbeitrag 1981: Das zusammen mit der Jahresrechnung 1980 an die anwesenden Mitglieder verteilte Budget für 1981 hält sich im grossen und ganzen im Rahmen der letzten Jahresrechnung, muss aber bei einigen Posten mit Mehrausgaben rechnen, die zum Teil, wie zum Beispiel bei den Aufwendungen für die Mitglieder-Abonnemente der CHIMIA, teuerungsbedingt sind. Für ein ausgeglichenes Budget ist deshalb eine bescheidene Erhöhung des Mitgliederbeitrages für die ordentlichen Mitglieder um Fr. 10.– (von bisher Fr. 50.– auf Fr. 60.–) erforderlich, während die Jahresbeiträge der Studentenmitglieder und der Firmenmitglieder für das Jahr 1981 unverändert belassen werden sollen. Auf Grund dieser Darlegungen wird das vorgelegte Budget für 1981 einstimmig genehmigt und es werden die Mitgliederbeiträge für das Jahr 1981 wie folgt festgesetzt (jeweils das Abonnement der CHIMIA inbegriffen):

Ordentliche Mitglieder	Fr. 60.–
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. Ersatzwahl in den Vorstand: Prof. Dr. *W. Simon* (ETH-Zürich), welcher an der GV vom 27. Januar 1968 in den Vorstand gewählt wurde, hat nach 13jähriger, wertvoller Mitarbeit seinen Rücktritt aus dem Vorstande erklärt. An seiner Stelle schlägt der Vorstand die Wahl von Prof. Dr. *Dieter Seebach*, Ordinarius für organische Chemie an der ETH-Zürich, als neues Mitglied des Vorstandes vor. Der Vorgeschlagene, welche durch seine Mitwirkung an den «Scheffold-Symposien» von 1976 und 1980 im SchV bekannt geworden ist, wird hierauf mit Akklamation einstimmig als neues Mitglied des Vorstandes gewählt, erklärt die Annahme dieser Wahl und wird vom Vorsitzenden als neues Vorstandsmitglied des Verbandes willkommen geheissen.

6. Ausblick auf Tätigkeit 1982/83: PD Dr. *H. Pfander*, Vorsitzender der Wissenschaftlichen Kommission des SchV, erinnert zuerst an die für das laufende Jahr bevorstehenden Veranstaltungen (7. Internationales Makromolekulares Symposium vom 21./22. Mai 1981 in Interlaken sowie das 6. Schweizerische Treffen für Chemie anlässlich der 8. ILMAC vom 29. September bis 2. Oktober 1981 in Basel). Für das Jahr 1982 ist vorläufig als Neuerung eine Veranstaltung für die Praxis der Chemiker vorgesehen und für das Jahr 1983 eine weitere Wiederholung des «Scheffold-Symposiums».

7. Verleihung des Preises des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1980: Der Vorsitzende erinnert daran, dass der Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes anlässlich seines 50jährigen Bestehens im Jahre 1970 ins Leben gerufen wurde und erstmals an den heute anwesenden Prof. Dr. *J. T. Clerc* (Universität Bern) verliehen worden ist.

Dr. *P. Rhyner*, Mitglied der von Prof. Dr. *W. Simon* geleiteten Preisverleihungs-Kommission, begrüsst im Namen des Vorstandes die neuen, als gleichwertig taxierten Preisbewerber, nämlich

die Herren Dr. *W. Graf* (Buchs/SG) und Dr. *M. Karpf* (Egliswil/AG), überreicht ihnen die Ernennungsurkunden und gibt nähere Details über die beiden Preisträger sowie über ihre, der Preisverleihung zu Grunde liegenden Forschungsarbeiten auf verschiedenen Gebieten der Chemie bekannt.

Im Namen der Preisträger verdankt Dr. *M. Karpf* die ihm und Dr. *W. Graf* erwiesene Ehrung und Auszeichnung.

8. Umfrage und Verschiedenes: Es liegen keine Wortmeldungen vor.

Der Vorsitzende schliesst um 15.25 Uhr die 62. Generalversammlung mit dem Dank an alle Mitarbeiter, insbesondere an *U. Girard*, dipl. Chem. HTL, welcher die Organisation der Winter-tagung 1981 in Zofingen massgebend betreut hat.

Der Protokollführer:

E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1980

Der Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, der für 1980 zu vergeben war, ist an der Generalversammlung des Verbandes am 27. Februar 1981 in Zofingen zwei jüngeren Schweizer Forschern verliehen worden:



Dr. *Walter Graf* erhielt den Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes «für seine Beiträge zur Methodik der synthetischen organischen Chemie», insbesondere für seine Arbeiten zur Gewinnung neuartiger alicyclischer Verbindungen.

Walter Graf (geb. 19. 9. 1941) begann seine berufliche Ausbildung mit einer Chemie-Laborantenlehre an der Eidg. Technischen Hochschule Zürich. Während dieser Lehre und später als angestellter Laborant am organisch-chemischen Laboratorium bereitete sich *Walter Graf* in Abendkursen für die Eidgenössische Maturität (Typ C) vor, welche er 1964 bestand. Im gleichen Jahr begann er an der ETH-Z das Chemie-Studium. 1971 promovierte er zum Dr. chem. mit einer Dissertation bei Prof. O. Jeger. In den darauf folgenden Jahren war Dr. *Walter Graf* als Oberassistent der ETH in der Gruppe von Prof. Jeger in der Forschung aber auch im Vorlesungsunterricht tätig. Am 1. Oktober 1980 trat Dr. *Graf* als Chemiebereichsleiter in die Firma Fluka AG in Buchs ein.



Dr. *Martin Karpf* erhielt den Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes «für seine Entdeckung einer neuartigen thermischen Reaktion zur Synthese von fünfgliedrigen Ringsystemen». Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Blitzthermolysen, die unter der Bezeichnung α -Alkinon-Cyclopentenon-Cyclisierung in die Literatur eingegangen ist.

Martin Karpf (geb. 8. 6. 1946) erreichte mit dem üblichen Schulgang 1965 die Maturität (Typ C). Er begann darauf das Chemie-

studium an der Universität Zürich und schloss es mit einer Doktorarbeit bei Prof. A. S. Dreiding 1977 ab. 1978 arbeitete Dr. *M. Karpf* als «Postdoc» bei Prof. Dreiding in Zürich, 1979 bei Prof. C. Djerassi, Stanford-University, in USA. Seit 1980 ist er wieder wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Dreiding, Universität Zürich.

Die beiden Preisträger werden zu gegebener Zeit ihre Arbeiten im Teil «Forschung – Wissenschaft» der CHIMIA zusammenfassend darstellen.

Chronik



Prof. Dr. med. Hugo Aebi zum 60. Geburtstag

Am 29. April 1981 feiert Prof. Dr. med. *Hugo Ernst Aebi*, Direktor des Medizinisch-chemischen Instituts der Universität Bern und Ordinarius für Biochemie, seinen 60. Geburtstag. Die ausserordentlich vielfältigen Tätigkeiten des Jubilars bringen es mit sich, dass sich die vielen Gratulanten aus den verschiedensten Kreisen zusammenfinden, um ihm ihre Glückwünsche zu überbringen.

Als gebürtiger Basler studierte *Hugo Aebi* in seiner Heimatstadt Medizin, wo er auch am Physiologisch-chemischen Institut seine Neigung für das damals noch junge Fach der Biochemie entdeckte. 1952 habilitierte er sich an der Universität Bern für Biochemie, wurde bereits zwei Jahre später zum Ordinarius ernannt und übernahm als Nachfolger von Prof. *I. Abelin* die Direktion des Medizinisch-chemischen Instituts. Letztes Jahr konnte der Wahlberner, der sowohl berndeutsch spricht, wie auch leicht ins Idiom der Basler umschalten kann, sein 25jähriges Dienstjubiläum feiern. Unter seiner Ägide hat sich das Institut zu einer Forschungs- und Lehrstätte von hohem Ansehen entwickelt, und viele Generationen von Ärzten, Zahnärzten und Tierärzten sowie von Apothekern und Naturwissenschaftlern sind ihm für seinen unermüdbaren Einsatz in der Lehre dankbar. Viele seiner ehemaligen Mitarbeiter, die seine wissenschaftliche und menschliche Kameradschaft erleben konnten, sind jetzt selber Professoren an schweizerischen und ausländischen Hochschulen.

Seine durch Dynamik und Begeisterung geprägte Forschertätigkeit widmete Prof. *Aebi* vor allem dem Studium der Enzyme im menschlichen Körper, dem Stoffwechsel körperfremder Verbindungen, dem Einfluss ionisierender Strahlen, sowie Fragen der menschlichen Ernährung. Für seine Verdienste als Forscher erhielt er 1972 die bestdotierte wissenschaftliche Auszeichnung in der Schweiz, den Otto-Naegeli-Preis.

Pflichtbewusst und zielstrebig hat sich Prof. *Aebi* immer wieder für öffentliche Aufgaben zur Verfügung gestellt, auch wenn dies für den echten Forscher mit schmerzlichen Verzicht im Bereich der eigenen Arbeit verbunden ist. Bereits 1956–59 diente er der Schweizerischen Gesellschaft für klinische Chemie als deren Gründungspräsident. Sein grosses Engagement für Ernährungsfragen zieht sich wie ein roter Faden durch sein Leben. So stand er bis 1969 der Schweizerischen Gesellschaft für Ernährungsforschung vor. Im gleichen Jahre wurde auf seine Initiative die Stiftung zur Förderung der Ernährungsforschung in der Schweiz

gegründet. Deren Hauptaufgabe besteht in der gezielten Nachwuchsförderung durch Zusprache von Forschungsbeiträgen und in der Gewährung von Stipendien. Zudem ist er seit Gründung der Nestlé-Stiftung Mitglied des Stiftungsrates und seit 1977 als Nachfolger von Prof. A. von Muralt Präsident derselben.

Prof. Aebi ist auch die Förderung der Forschung ein stetes Anliegen, das er als langjähriges Mitglied und von 1968–72 als Präsident der Abteilung Biologie und Medizin des Forschungsrates des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Tat umsetzte. Dabei war er auch massgebend an der Integration der klinischen Medizin und des Gesundheitswesens in den Förderungsbereich des Nationalfonds beteiligt. 1973 übernahm er als Nachfolger von Prof. K. Schmid das nicht immer leichte Präsidium des Schweizerischen Wissenschaftsrates. Trotz oder vielmehr wegen der zunehmenden Schwierigkeiten in der Wissenschaftspolitik, der Verknappung der staatlich verfügbaren Mittel und dem Umschwung in der öffentlichen Stimmung, setzte sich Hugo Aebi in vielen Vorträgen und Artikeln unermüdlich für die Belange der Universitäten und der wissenschaftlichen Forschung ein.

Nicht zuletzt kam auch der Berner Hochschule das organisatorische Talent und die reiche Erfahrung von Prof. Aebi in hohem Mass zugute. 1961/62 stand er der Medizinischen Fakultät als Dekan vor, 1970/71 bekleidete er das Amt des Rektors der Universität Bern. Während seines Rektoratsjahres wurden die Beziehungen der Universität zur Öffentlichkeit in besonderem Masse hervorgehoben, indem erstmals in regelmässigen Abständen «Tage der offenen Türe» durchgeführt wurden und sich die Pforten von Instituten, Kliniken und Seminarien einem breiten interessierten Publikum öffneten.

Neben Lehre und Forschung und den vielfältigen Tätigkeiten im nationalen und internationalen öffentlichen Leben verbleiben dem Jubilar nur spärliche Stunden, die er seiner Familie und seiner Liebe für die Berge und die wunderbaren Kristalle, die sie hervorgebracht haben, widmen kann. Eine grosse Schar von Freunden und Bekannten wünschen ihm noch recht viele Jahre mit guter Gesundheit und ungebrochenem Schwung.

J.-P. von Wartburg

Hochschulnachrichten

Universität Zürich. Dr. Paul Henning, *venia legendi* für das Gebiet der Physikalischen Chemie der Philosophischen Fakultät II auf das Sommersemester 1981.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.

Die American Association for the Advancement of Science (AAAS) hat an ihrer Jahresversammlung im Januar 1981 in Toronto Prof. Jack D. Dunitz, ETH-Zürich, zu einem ihrer 453 neuen «Fellow's» gewählt. Ein AAAS Fellow wird wie folgt umschrieben: «An AAAS Fellow is a member whose efforts on behalf of the advancement of science or its applications are scientifically or socially distinguished». Die AAAS wurde 1848 gegründet und ist Amerikas grösste wissenschaftliche Organisation mit ca. 130000 individuellen Mitgliedern und ca. 300 angegliederten Gesellschaften und Wissenschaftlichen Akademien.

Die Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina in Halle, DDR, hat Prof. Peter Henrici, ETH-Zürich, in Anerkennung seiner hervorragenden wissenschaftlichen Leistungen zu ihrem Mitglied ernannt.

Schweiz. Naturforschende Gesellschaft (SNG) – Beitragsgesuche

Anlässlich einer letzten Sitzung des «Schweizerischen Komitees für Chemie» wurden folgende Regeln für die Behandlung von Beitragsgesuchen an die SNG, festgelegt:

Im Rahmen der in den Statuten festgehaltenen Zweckbestimmungen

- a) Förderung der Naturwissenschaften in den Bereichen von Forschung und Lehre
- b) Verbreitung der Ergebnisse wissenschaftlicher Forschung
- c) Förderung des Verständnisses für die Bedeutung der Naturwissenschaften in der Öffentlichkeit
- d) Unterstützung der Bestrebungen zur Sicherung des wissenschaftlichen Nachwuchses
- e) Teilnahme an der Erarbeitung einer schweizerischen Wissenschaftspolitik
- f) Vertretung der Naturwissenschaften gegenüber Behörden und Öffentlichkeit
- g) Unterstützung der Bestrebungen zum Schutze der Umwelt und zur Erhaltung der schweizerischen Naturdenkmäler
- h) Förderung der internationalen wissenschaftlichen Verbindungen, insbesondere Gewährleistung der Vertreter der schweizerischen Naturwissenschaften im Ausland

gewährt die SNG gemäss Reglement vom 26.4.75 ihren Mitgliedergesellschaften, Kommissionen und Komitees sowie Einzelpersonen finanzielle Beiträge.

Für die Gesuche, die den Arbeitsgebieten der Sektion II (Chemie) entsprechen, gilt ab 1. April 1981 folgendes Vorgehen:

- Die Beitragsgesuche werden der SNG abgegeben, mit Kopie an den Präsidenten der Sektion II. Der Präsident bewertet die Gesuche mit seinem engeren Stab. Diese Bewertungen werden an der nächsten Sitzung der Sektion II besprochen und die sich daraus ergebenden Anträge der SNG weitergeleitet.
- Die Beitragsgesuche werden nach den folgenden Kriterien beurteilt:
 1. Bedeutung und Stellenwert des Vorhabens (Abgrenzung zu bereits existierenden bzw. zu anderweitig geplanten Vorhaben).
 2. Vorliegen eines Verwendungsbudgets.
 3. Werden für die Finanzierung andere Mittel beansprucht?
 4. Wie ist die Durchführung des Vorhabens gewährleistet?
 5. Ist eine Auswertung (Berichterstattung) von seiten der Gesuchsteller vorgesehen?
 6. Welches wären die Folgen bei einer Ablehnung des Gesuchs?

Schweizerisches Komitee für Chemie
Informationsstelle – JJS

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 23. April 1981: Prof. Dr. R. E. Dickerson (California Institute of Technology, Pasadena/USA), New Developments in DNA Structure Analysis: Architecture of the B and Z Helices. – 14. Mai 1981: Prof. Dr. J. Schwartz and Prof. Dr. M. F. Semmelhack (Princeton University, Princeton/USA), Rational Development of Transition Metal Reagents for Organic Synthesis. (Jeweils um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Institutes für Organische Chemie, St. Johannsring 19, Basel.)

Berner Chemische Gesellschaft. 29. April 1981: Prof. Dr. E. Wünsch (Max-Planck-Institut für Biochemie, München), Peptid-Naturstoffsynthese – wissenschaftliche Forschung oder Routinearbeit. – 6. Mai 1981: Prof. Dr. J. Rétory (Institut für organische Chemie, Universität Karlsruhe), Untersuchungen zum Mechanismus der Urocanase-Reaktion. (Jeweils um 16.30 Uhr im Mittleren Hörsaal Nr. 16 der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, 3012 Bern.)

Biochemische Vereinigung Bern. 14. Mai 1981: Prof. Dr. R. Zinkernagel (Pathologisches Institut, Kantonsspital Zürich), The biological function of transplantation antigens. (Um 17.00 Uhr im Mittleren Hörsaal der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, 3012 Bern.)

Société Chimique de Genève. 28. April 1981: Prof. Dr. M. Grätzel (Institut de Chimie Physique, Ecole Polytechnique Fédérale, Ecublens-Lausanne), La Conversion de l'Energie solaire par la Photolyse de l'Eau. (Um 17.30 Uhr im Auditoire A 150, Université de Genève, Bâtiment Sciences II, 30 quai Ernest-Ansermet, Genève.)

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 29. April 1981: Dr. F. L'Eplattenier (Ciba-Geigy AG, Basel), Chimie de coordination et recherche industrielle. – 13. Mai 1981: Dr. R. Svoboda (Laboratoire chimique, Brown Boveri AG, Baden), Distribution des radionucléides dans le cycle des centrales nucléaires. (Jeweils um 17.15 Uhr im Auditoire C, Collège propédeutique, Université de Lausanne-Dorigny.)

Chemische Gesellschaft Zürich. 22. April 1981: Prof. Dr. J. M. Thomas (Department of Physical Chemistry, University of Cambridge, England), Chemistry in Real Space – «Seeing» Individual Atoms. – 6. Mai 1981: Prof. Dr. A. D. Buckingham (University Chemical Laboratory, Cambridge, England), Light scattering by gases and liquids. – 13. Mai 1981: Prof. Dr. M. Rubin (Israel Institute of Technology, Technion, Haifa, Israel), Synthetic and Mechanistic Aspects of Unsaturated Diketone Photochemistry. (Jeweils um 17.15 Uhr im Raum 34 G 48 an der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190. 8057 Zürich.)

Zehnjahresfeier der Ingenieurschule beider Basel

Die Ingenieurschule beider Basel (HTL) wird zehn Jahre alt. Diese Schule, die auf partnerschaftlicher Basis gemeinsam von den beiden Kantonen Basel-Landschaft und Basel-Stadt in Muttenz geführt wird, hat in der Nordwestschweiz eine eigentliche «Marktlücke» gefüllt und ist zu der Schmiede des hiesigen Kadern auf HTL-Stufe geworden. Dies soll am 15. und 16. Mai 1981 gefeiert werden. Die Schule will jedoch bewusst auf eine historische Leistungsschau verzichten und die Aktivitäten auf heute brennende Probleme und zukünftige Entwicklungen und Aufgaben ihrer Abteilungen (Architektur, Bauingenieurwesen, Chemie, Elektrotechnik, Maschinenbau und Vermessungswesen) konzentrieren. Am Samstag, den 16. Mai findet ab 9 Uhr ein Tag der offenen Tür mit einem anschliessenden Fest statt. Die an der Schule interessierte Öffentlichkeit und die ehemaligen Absolventen sind herzlich dazu eingeladen. Das genauere Programm wird in der Tagespresse bekanntgegeben oder kann bei der Schule direkt in Erfahrung gebracht werden (Gründenstrasse 40, 4132 Muttenz).

Ingenieurschule beider Basel, Muttenz

Die Ingenieurschule beider Basel hat kürzlich – zusammen mit Vertretern der Industrie und der Fachverbände – das «Seminar für technische Weiterbildung» gegründet. Es beabsichtigt, den Weiterbildungsbedürfnissen der technischen Kaderfachleute der Region Nordwestschweiz entgegenzukommen und organisiert Weiterbildungskurse für Ingenieure, Chemiker und verwandte Berufe.

Im Sommersemester 1981 finden folgende Kurse statt:

Kurs 1:

Recycling und Abfallwirtschaft

Kursleiter: Dr. W. Bierter

Ort: Zentrum für Angepasste Technologie und Sozialökologie, Langenbruck

Kurs 2:

Sicherheitstechnik

Kursleiter: Dr. C. Brüsweiler

Leiter des Sicherheitsdienstes Sandoz AG, Basel

Die Kurse erfolgen seminarartig (keine Vorlesung). Eine aktive Mitwirkung der Teilnehmer wird erwartet.

Dauer der Kurse: 16 Abende zu je 2 Stunden (16.30–18.20)

Kurskosten inkl.

Kursunterlagen: Fr. 350.–

Nähere Auskunft erteilt die Ingenieurschule beider Basel, Gründenstrasse 40, 4132 Muttenz. Tel. 061/61 42 42

Buchbesprechungen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. F – Fluorine, Supplement Vol. 2: The Element. Hauptredaktor: Dieter Koschel. 1980. 17 ills., XII + 210 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis: DM 550.–. Mit dem vorliegenden Buch wird eine Reihe eröffnet, welche die Behandlung der Halogene auf den neuesten Stand bringen wird. Damit wird einem dringend gewordenen Bedarf entsprochen, da die bisherigen Bände ein zum Teil respektables Alter aufweisen. Der Band beginnt mit einem Abschnitt über die Gewinnung von elementarem Fluor, wobei vorab bei der Herstellung von atomarem Fluor grosse Fortschritte erzielt worden sind. Nach den physikalischen Eigenschaften werden die chemischen Reaktionen von F₂ und F besprochen. Dabei haben Elementarprozesse wie F + H₂ → HF + H in den letzten Jahren besondere Beachtung gefunden. Die Literatur ist bis Mitte 1978 abgeschlossen.

Paul Schindler

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Sn-Organotin Compounds. Part 7: Organotin Bromides. 1980. 5 ills., 57 tab., XII + 211 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Geb. DM 517.–.

Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten (Insektizide, Fungizide, Katalysatoren) haben dazu geführt, dass die Chemie der Organozinnverbindungen zu den Gebieten gehört, die heute besonders intensiv bearbeitet werden: Bis 1970 wurden insgesamt ca. 5000 Publikationen über Organozinnverbindungen veröffentlicht. Seither werden jährlich um die 1000 neue Arbeiten publiziert. Das Gmelin Institut versucht dieser Entwicklung durch rasche Herausgabe der entsprechenden Bände Rechnung zu tragen. Der vorliegende Band behandelt die Organozinnbromide. Das Material ist wie immer übersichtlich geordnet und nach Möglichkeit in Tabellen komprimiert.

Wer in den Gmelin-Bänden nach Druckfehlern und sonstigen Unrichtigkeiten sucht, kann auf keine grosse Ausbeute hoffen. Der Rezensent ist (beinahe) glücklich mitteilen zu können, dass er in den Tabellen 44 und 47 die heutzutage doch ungewöhnliche Formel «NH₄OH» angetroffen hat.

Paul Schindler

Bei der Redaktion eingegangene Bücher

Physikalisch-chemisches Rechnen mit einer Einführung in die höhere Mathematik.

Von Walter Wittenberger und Werner Fritz.
Springer-Verlag Wien/New York.

Fragrance and Flavor Substances.

By Rodney Croteau.

Haarmann & Reimer GmbH, Holzminden.

Homogeneous Transition-metal Catalysis—a gentle art.

By Christopher Masters

Chapmann & Hall Ltd., London.

Terpene und Steroide. Nach einer Vorlesung von Prof. Dr. O. Jeger.

Von B. Imhof, T. Libermann, M. Oldani, M. Rodler.

Verlag der Fachvereine, Zürich.

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Siegfried in den achtziger Jahren

Der Schweizerische Chemiker-Verband war dieses Jahr mit seiner Wintertagung und der Generalversammlung zu Gast bei der Siegfried AG, Zofingen. Den Fachvorträgen, die in gekürzter Form im Teil «Forschung|Wissenschaft» unter der Rubrik «Vortragsreferate» erscheinen, war ein Einführungsreferat vorangestellt. Die Worte von Herrn Dr. B. A. Siegfried geben wir unter Weglassung der Einführung nachstehend wieder. Hb



Dr. B. A. Siegfried, Vorsitzender der Geschäftsleitung der Siegfried AG, Zofingen

«Für die meisten von Ihnen dürfte unsere Firma keine Unbekannte sein. Schon während Ihres Studiums hatten wir uns bei ihnen bemerkbar gemacht mit unseren Laborchemikalien, Reagenzien, und möglicherweise haben wir dem einen oder anderen geholfen, mit *C-Phos* den Examenstress besser zu überstehen.

Sie kennen uns vielleicht aber auch als Einkäufer, Kunde, Konsument oder Verarbeiter unserer Produkte und bestimmt haben wir uns mit dem einen oder anderen unter Ihnen auch schon bei Fachtagungen getroffen.

Informationen über unsere Firma haben Sie auch der Presse entnehmen können, in letzter Zeit allerdings etwas spektakulär und manchmal auch verbunden mit Übernahmegerüchten.

Wenn ich versuchen müsste, all diese Informationssplitter zu einem Gesamteindruck zusammenzutragen, so dürfte dieser etwa wie folgt lauten:

«Siegfried, ein mittelgrosses Chemie- und Pharmaunternehmen ohne besonders hervorsteckende Produkte, aber viel Tradition. Erstaunlicherweise immer noch selbständig, aber jetzt mit Ertragsschwierigkeiten kämpfend. Als Geschäftspartner seriös. Spezialist für ausgefallene Produkte». Die Tatsache, dass die heutige Versammlung eine Rekordbeteiligung aufweist, lässt mich vermuten, dass wir daran nicht ganz unschuldig sind. Offenbar befriedigt Sie das,

was Sie heute über unsere Firma wissen, nicht ganz, und Sie vermuten mit Recht, dass sich hier in Zofingen noch einiges verbirgt, was der breiten Öffentlichkeit nicht bekannt sein dürfte. Mit unseren Vorträgen und Präsentationen möchten wir diesen Schleier etwas lüften.

Die Firma Siegfried ist von ihrer Tradition her ein pharmazeutisches Unternehmen. Wir entwickeln, produzieren und verkaufen pharmazeutische Wirkstoffe und Zwischenprodukte als sog. Feinchemikalien und wir stellen auch fertige Arzneimittelspezialitäten her. Wir sind aber nicht ausschliesslich Pharmazeuten: In unseren Anlagen produzieren wir auch hochveredelte und -spezialisierte Feinchemikalien für die Anwendung in nicht-medizinischen Gebieten wie beispielsweise Abbrandmoderatoren für die Rüstungs- und Sprengstoffindustrie oder Flüssigkristalle für die Uhrenindustrie etc. Wir sind auch Produzenten von pflanzlichen Extrakten. Wir betreiben Handel mit einer grossen Anzahl technischer Chemikalien und schliesslich sind wir als Fumulierer und Hersteller von Schädlingsbekämpfungsmitteln auch im Agrogeschäft tätig.

Unsere Organisation ist in Sparten und Fachbereiche gegliedert. Die Sparten Chemie, Pharma und Agro sind separate Profit Centers mit autonomen Entwicklungs-, Verkaufs- und Produktionsorganisationen und z.T. auch mit eigenen Tochtergesellschaften im Ausland.

Die Sparte Chemie befasst sich mit dem Feinchemikaliengeschäft und dem Chemikalienhandel mit Industriekunden und öffentlichen Institutionen. Als Hersteller qualitativ hochwertiger Feinchemikalien betrachten wir uns nicht nur als reinen Produktelieferanten, sondern mehr und mehr auch als Problemlöser für Industriebetriebe, die hochwertige organische Chemikalien verarbeiten. Die Befriedigung hoher Qualitätsansprüche und spezifischer Weiterverarbeitungsbedürfnisse und der Aufbau bleibender Kontakte aufgrund fachlicher Kompetenz und Zuverlässigkeit sind Hauptelemente unserer Unternehmungspolitik in diesem Bereich. Zu unseren Stärken zählen wir Fabrikationsverfahren wie Cyanidierung, Friedel-Crafts-Reaktion, Grignard-Reaktion, Hydrierung, Phosgenierung, etc. Bei unseren Handelsaktivitäten versorgen

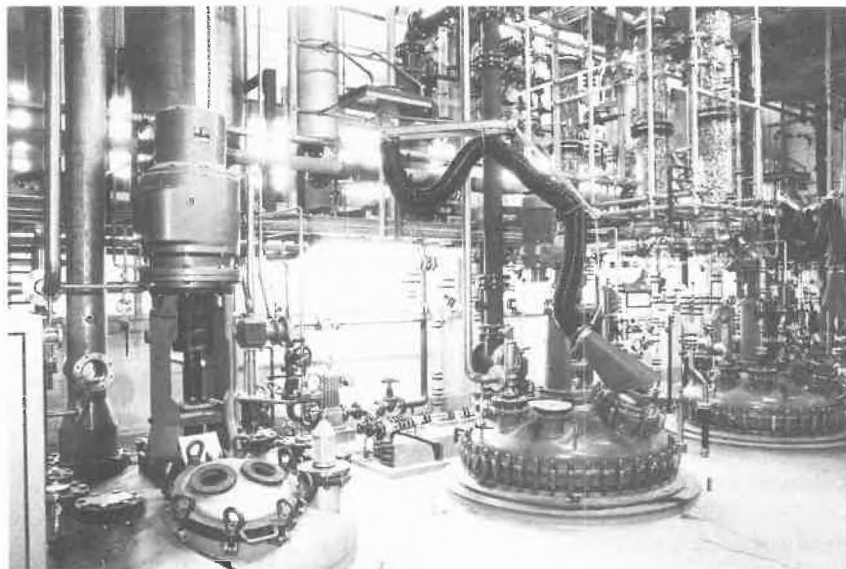


Abb. 1: Mehrzweckanlage chemische Fabrikation



Abb. 2: Abfüllstrasse in der Pharma-Fabrikation

wir Industrie- und Gewerbebetriebe in der Schweiz mit chemischen Roh-, Zwischen- und Fertigprodukten möglichst branchenspezifischer Bedürfnisse. In dieser Tätigkeit vertreten wir auch ausländische Firmen. Dabei pflegen wir nicht das Grossmengengeschäft sozusagen containerweise, sondern beschränken uns auf kleine und mittlere Mengen.

Die Sparte Pharma befasst sich mit Arzneimittelspezialitäten und beliefert daneben Apotheken und Drogerien mit einer Vielzahl von Grundstoffen und Kommoditäten. Im Spezialitätengeschäft führen wir einerseits Arzneimittel, die über den Arzt verkauft werden und die meistens eigener Forschung und Entwicklung entstammen. Andererseits verkaufen wir auch Produkte der Selbstmedikation, sog. OTC-Produkte, die direkt über den Ladentisch des Apothekers oder Drogisten an den Konsumenten gelangen. In diesem Bereich haben unsere Medizinaltees einen besonders starken Aufschwung zu verzeichnen.

Die Agro-Sparte schliesslich betreut unser Schädlingsbekämpfungsgeschäft. Unsere Präparate finden Anwendung in der Landwirtschaft, Obst- und Weinbau-Betrieben, Gemüsebau, Gartenbau und Forst. Unser Hauptabsatzgebiet ist die Schweiz, wo wir mit einem Marktanteil von 15% unter den ersten vier figurieren.

Im Ausland verfügen wir über eigene Produktionsstätten in der BRD und in den USA. Die Siegfried GmbH in Bad Säckingen betreut unser deutsches Pharmageschäft, und in den USA produzieren wir mit unserer Tochtergesellschaft Ganes schon seit über 50 Jahren erfolgreich Feinchemikalien.

Eigene Verkaufsgesellschaften führen wir zudem noch in Mexiko, Thailand, Frankreich und Österreich.

Mit rund 1000 Mitarbeitern erzielten wir 1980 einen Umsatz von 144 Millionen Franken.

Die aktuelle Situation unserer Firma ist gekennzeichnet durch die Suche nach einer neuen Identität. Wir müssen uns an eine veränderte Umwelt anpassen, deren Anforderungen unsere heutigen Strukturen nicht mehr voll genügen. So bearbeiten wir gleichzeitig verschiedene Märkte, ohne dass wir in einem dieser Absatzgebiete eine wirklich dominierende Stellung einnehmen. Wir sind in einer ausgesprochen innovations- und investitionsintensiven Industrie tätig, ohne ausgesprochen Spezialist zu sein. Technologischer Fortschritt, Umweltschutz und gesetzliche Bestimmungen schaffen Sachzwänge, denen wir nicht ausweichen können. Sie zwingen uns, gewisse minimale Leistungsstandards und Schwellengrössen bezüglich Know-how, Organisation und technische Einrichtungen zu erreichen, wenn wir konkurrenzfähig bleiben und überleben wollen. Damit ist ein hoher Kapitalbedarf und teures, da qualifiziertes Personal verbunden. Wir werden dadurch mit relativ hohen Fixkosten konfrontiert, die nur dann tragbar sind, wenn auf der Ertragsseite Kostenträger in der Form umsatzstarker Produkte oder Dienstleistungen bestehen, die einen kontinuierlichen Mittelfluss sicherstellen. Dies wiederum erfordert, dass wir auch bezüglich Marktstärke und Marktanteilen gewisse Schwellenwerte erreichen.

Unser Hauptproblem besteht heute darin, dass wir diese kritischen Leistungsgrössen z. T. noch nicht erreicht haben. Die Lösung des Problems sehen wir in einer vermehrten Spezialisierung. Wir müssen uns auf Tätigkeiten und Gebiete konzentrieren, die einerseits der Kleinbetrieb nicht wahrnehmen kann und die andererseits der Grossbetrieb nicht bearbeiten will. Daraus ergeben sich für unsere Sparten folgende unternehmungspolitischen Konsequenzen:

- In der Chemie Konzentration auf
- weniger Produkte mit höherer Wertschöpfung
 - Ausbau eines individuellen und fachlich hochstehenden Kundendienstes
 - Erarbeitung klarer Marketingkonzepte für alle Produktgruppen
 - Sicherstellung einer hohen Lieferbereitschaft durch laufende Verbesserung der technischen Einrichtungen und der logistischen Organisation im Stammhaus und längerfristig durch Verlagerung von Produktionen ins Ausland.

Im Pharmabereich wollen wir uns in den kommenden Jahren auf diejenigen Arzneimittelmärkte konzentrieren, wo mit einem für uns tragbaren Entwicklungsaufwand Erfolgs- und Wachstumsmöglichkeiten bestehen. Das sind u. a. Generica und Publikumspräparate. Die sog. ethischen Arzneimittelspezialitäten, wo Millionen von Franken in die klinische Prüfung gesteckt werden müssen, können wir nicht mehr allein entwickeln und vermarkten. Hier wollen wir mit multinationalen Grosskonzernen zusammenarbeiten.

An einer engen Zusammenarbeit mit Grossfirmen sind wir auch im Agrobereich interessiert. Wir wollen hier besonders ausländische Firmen bei Formulierung, Registrierung und Marketing ihrer Substanzen für den Schweizermarkt unterstützen.

Die Durchsetzung dieser Marschrouten ist anspruchsvoll, aber durchaus machbar. Es ist primär eine Marketingaufgabe, die eine sehr enge Zusammenarbeit verschiedener Berufe, des Naturwissenschaftlers, des Kaufmannes und des Technikers, erfordert. Für die Führung unseres Unternehmens ist es eine Herausforderung, wir wollen den Beweis erbringen, dass Siegfried als eigenständiges Unternehmen auch in Zukunft eine Existenzberechtigung hat und dass es in unserer Industrie und in unserer Gesellschaft im Interesse aller liegt, dass Klein-, Mittel- und Grossbetriebe nebeneinander bestehen.»



Abb. 3: Stabilitätslabor

Laboratoriums- und Apparatechnik

Perkin-Elmer Modell 650

Phosphoreszenz-Zubehör erweitert die Fluoreszenz-Spektrophotometer-Anwendungen

Seit kurzem ist bei Perkin-Elmer ein neues Phosphoreszenz-Zubehör für die Fluoreszenz-Spektrophotometer Modell 650 erhältlich, bei dem eine neue Technik für die Aufzeichnung von Zerfallsspektren im Millisekundenbereich mit einem Standard-Schreiber zur Anwendung gelangt. Es han-



delt sich dabei um einen mechanischen Zerhackter für die Abtrennung der Mikrosekundensignale auf der Anregungsseite und einen elektronischen Schalter auf der Emissionsseite. Das Zubehör eröffnet die folgenden Möglichkeiten: Phosphoreszenz-Spektren, Gesamtemissions-Spektren, Phosphoreszenzdauer (größer als 3 ms) und quantitatives Messen der Phosphoreszenz. Das Phosphoreszenz-Zubehör hat vier Betriebsarten:

- 1) «Spektrum» (gleich wie das MPF-Zubehör)
- 2) «Zerfallskurve», die das Messen der Phosphoreszenzdauer im Bereich von 3 bis 200 ms direkt ab Schreiber erlaubt.
- 3) «DC» für das Messen der Zerfallskurve bei einer Phosphoreszenzdauer von über 200 ms sowie für Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektralmessungen bei niederen Temperaturen.
- 4) «Quantitative Messung der Phosphoreszenz».

Leserdienst 10

STA-780 – Eine preiswerte Ausrüstung zur simultanen Messung von TGA/DTA

TG (Thermogravimetrie) ist die Messung der in einer Substanz während eines kontrollierten Temperaturänderungsprogramms auftretenden Gewichtsänderungen, und DTA (Differenz-Thermo-Analyse) ist die Messung von Energieänderungen durch Aufzeichnung des Temperaturunterschieds zwischen der Substanz und einer inerten Vergleichsprobe, die demselben Temperaturprogramm ausgesetzt ist.



Der simultanen Messung von TG und DTA, ebenfalls als STA (Simultane Thermo-Analyse) bekannt, wurde seit mehreren Jahren durch Stanton Redcroft der Weg bereitet, und sie erbringt sehr nützliche Ergebnisse in einer Vielzahl laboratoriums-mässiger und industrieller Prozesse, besonders bei der Untersuchung von Phasenänderungen und chemischen Veränderungen in derselben Substanz. (Die Phasenänderungen selbst verursachen keine Gewichtsänderung, während chemische Veränderungen zu Gewichts- wie auch zu Energieänderungen führen können.)

Wichtige Anwendungsgebiete sind die Katalyse, Kontrolle der Umweltverschmutzung, Verfahrensheizungsleistung und Materialauswertung in Kunststoffen, Zementen, Textilien, elektronischen Bauteilen und dergleichen.

Ausrüstung:

Der STA 780 ist kompakt, leicht zu bedienen, verwendet moderne Mikroprozessor-Steuerschaltungen und liefert eine Direktanzeige von Gewichts- und Wärmeänderungen einschliesslich der Temperatur. Die Ergebnisse können einem Mehrkanalschreiber zugeführt werden, oder es kann ein problemloser Anschluss an datenverarbeitende Systeme erfolgen.

Ein integrierter, wassergekühlter Ofen wird durch einen separaten Temperatur-Programmer geregelt und liefert schnelle Zykluszeiten sowie eine grosse Auswahl von Programmen.

Die integrierte elektronische Mikrowaage wird durch einen separaten Waagenregler gesteuert, der eine Digitalanzeige des Probengewichts bis zu 200 mg liefert.

Kompakte Wasserzirkulations-Einheiten und ein Gleichstromverstärker vervollständigen die Ausrüstung, die auf einem gewöhnlichen Tisch steht und lediglich Netzstrom und Leitungswasser benötigt. Ausserdem umfasst das Herstellungsprogramm von Stanton Redcroft eine Vielzahl von Laboratoriumsausrüstungen zur Messung von TG und DTA, Entflammbarkeits-Testgeräte, Temperatur-Programmer, Zeit-Programmer sowie eine Auswahl von Röhren und einen Heiss-Kalt-Mikroskopisch für Durchlicht.

Leserdienst 11

Galtek® vollkorrosionsfeste Rohre, Verschraubungen und Ventile aus Teflon®-PFA für Labor und Analytik

Dieses neuartige patentierte Rohrleitungssystem ist durch die Verwendung des neuesten Teflon®-Fluorkunststoffes PFA von der Werkstoffseite und dank einer einfachen, aber sicheren Verbindungstechnik allen anderen Marktsystemen überlegen. Teflon®-PFA ist im Gegensatz zum PTFE ein echter Thermoplast und kann im Spritzgussverfahren zu fertigen Teilen auch mit komplizierter Formgestaltung verarbeitet werden.



Diese neuen Copolymere aus Tetrafluoräthylen mit perfluorierten Seitenketten verbinden damit die hervorragenden Gebrauchseigenschaften von PTFE mit der leichten Verarbeitbarkeit herkömmlicher Thermoplaste.

Das standardisierte Programm an Rohrleitungen und Schläuchen mit entsprechenden Armaturen und Verbindungsteilen hat in den USA Eingang in alle Industriebereiche gefunden, in denen korrosive Medien mit kleinen Volumenströmen gefördert, dosiert, gemessen oder geregelt werden müssen.

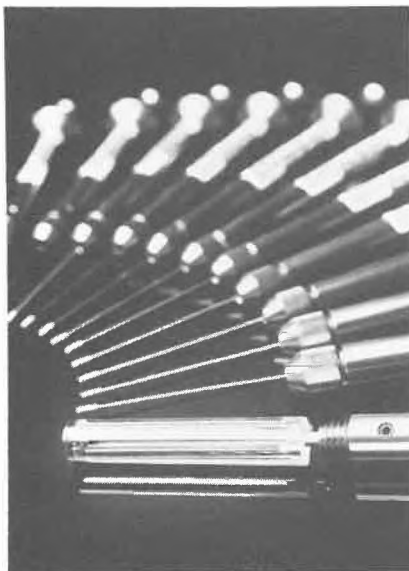
Speziell im Chemie- und Laborwesen sind breite Anwendungsmöglichkeiten gegeben. Ferner auch in der Galvanotechnik, auf dem Sektor der Halbleitertechnik und in vielen anderen Industriebereichen sind erfolgreiche Anwendungen bekannt.

Leserdienst 12

Pipettieren – wirtschaftlicher und präziser!

Ende der 60er Jahre sind Mikropipetten mit Wegwerfspitzen sehr populär geworden. Inzwischen hat man aber in den meisten Labors entdeckt, dass sie den Ansprüchen an Genauigkeit oft nicht entsprechen. Vor allem nicht bei neuen Verfahren, die Flüssigkeitsmengen unter $100\mu\text{l}$ verlangen. Ausserdem können Wegwerfspitzen ansehnliche Unkosten verursachen. Die Lösung dieses Problems bietet das vielseitige «Micro/Pettor» Pipettiersystem. Mit ihm lassen sich Flüssigkeiten ebenso präzise und sicher wie rationell und wirtschaftlich dosieren.

Die Pipette arbeitet im Prinzip wie eine Spritze. Die Flüssigkeit wird direkt von einem Kolben ausgestossen. Zwischen den beiden liegt also kein Luftkissen wie bei gewöhnlichen Mikropipetten. Vorteil: die Viskosität der Flüssigkeit und die Handwärme spielen keine Rolle. Volumina von $1\mu\text{l}$ bis 6 ml können deshalb mit einer Präzision von $\pm 1\%$ dosiert werden. Selbst bei höchsten Ansprüchen an Sicherheit können die Kapillare mehrfach verwendet werden, denn die Verschleppungsfehler sind mit weniger als 0,5% sehr gering.



Die Erfahrung zeigt, dass sich diese Pipette in vielen Labors schon nach ein bis zwei Monaten amortisiert hat – allein durch die Einsparung an Wegwerfspitzen! Jede Flüssigkeit ausser HF ist dispensierbar, eingeschlossen Korrosive, organische Lösungen, Vollblut oder wässrige Reagenzien.

Das Micro/Pettor-Programm besteht aus 75 Festvolumen-Pipetten und 9 verschiedenen Pipetten mit je 3 fest eingestellten Volumina von $1\mu\text{l}$ bis 6 ml. Aber auch kontinuierlich einstellbare Pipetten mit Digitalanzeige sowie Vorrichtungen für bequemes Serienpipettieren sind erhältlich.

Leserdienst 21

Photometer-Analysengerät für Salpetersäureanlagen

Mit einem von Du Pont für die Überwachung von Prozessparametern und Abgasemissionen entwickelten Photometer-Analysengerät lassen sich nicht nur hohe Betriebskosten einer Salpetersäureanlage einsparen, sondern auch die EPA-Luftqualitätsstandards leichter einhalten.

Untersuchungen an einer Ammoniakverbrennungsanlage mit einer Kapazität von 60000 t/a ergaben, dass durch eine Verbesserung des Stoffumsatzes um 1%, bei Fr.170.– pro Tonne Ausgangsprodukt, Kostensenkungen von Fr. 45000.– jährlich erzielt werden konnten.

Die Optimierung der Verfahrensbedingungen liegt im Interesse einer maximalen Ausbeute. Der Betreiber einer ammoniakverbrennenden Salpetersäureanlage muss deshalb die dem Brenner zugeführte Ammoniakmenge und die Menge der entstehenden Stickoxide (NO_x) kennen. Eine laufende Überwachung dieser Prozessparameter wird durch ein besonderes Analysensystem von Du Pont ermöglicht. Das Überwachungssystem berechnet das Verhältnis von NO_x zu Ammoniak und liefert eine Direktanzeige des Stoffumsatzes. Mit diesen Informationen kann das Verfahren durch Verändern von Zufuhrgeschwindigkeit, Luftdichte und Katalysatoraktivität optimiert werden.

Die vom Du Pont Analysensystem gelieferten Umsatzwerte dienen auch als Hilfe zur Beurteilung von Verfahrensparametern wie Ammoniakmischverhältnis, Vorwärmtemperatur, Kontakt-Temperatur und Kontakt-Gewicht, um die Bedingungen für jeden Reaktor zu optimieren.

Mit einem für die Probennahme an mehreren Stellen eingerichteten Analysengerät Modell 461 lassen sich die den Absorber verlassenden Prozessgase und die Abgase messen. Da die Stärke der produzierten Säure im umgekehrten Verhältnis zu der den Absorber verlassenden NO_x -Menge steht, lässt sich die Messung der NO_x -Konzentrationen dazu benutzen, die maximale Ausbeute des Absorbers für jede beliebige Säurestärke optimal zu regeln.

Für ausführliche Unterlagen wenden Sie sich bitte an die Generalvertretung in der Schweiz über:

Leserdienst 22

Kjeldahl automatisiert

Die Kjeldahl-Analyse – weltweit nach wie vor die offizielle Methode zur Stickstoff- (und Eiweiss-)bestimmung – gewinnt noch immer an Bedeutung.

Die Gerätekombination Büchi 322/342 ist das erste vollautomatische Destillations-system für kleine bis mittlere Anzahl Proben/Tag (ca. 80 Analysen/Tag). Die Dosierfunktionen für Wasser, Lauge und Destillationszeit werden am Büchi 342 vor-



gewählt und automatisch gesteuert. Ein spezieller, belüfteter Destillationsvorstoss verhindert jegliches Hochsaugen der Vorlage in den Kühler. Nach beendeter Destillation werden die Destillationsrückstände automatisch abgesaugt. Sofern erforderlich, können diese separat aufgefangen werden. Das System Büchi 322/342 ist jederzeit zum Destilliersystem mit integrierter on-line-Titration und Drucker ausbaubar. Dazu werden ein kompatibler Endpunkttitrator und ein programmierbarer Tischrechner benötigt. Leserdienst 23

Sekunden-Hygroskop

Als neue Errungenschaft in der Feuchtemesstechnik stellt Rotronic AG, Zürich, das soeben erschienene Sekunden-Hygroskop GT vor. Dieses tragbare Handmessgerät misst in Sekundenschnelle relative Luftfeuchtigkeit und Temperatur mit hoher Genauigkeit. Anstelle von Tabellenablesen, Umrechnen und umständlicher Handhabung soll nun

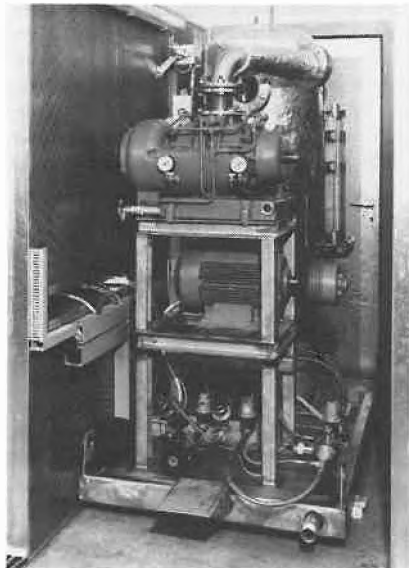
«Einschalten – Hinhalten – Ablesen»



das Feuchtemessen nicht aufwendiger machen als die Messung der Temperatur. Die Parameter %rF und $^{\circ}\text{C}$ können wahlweise durch Umschaltung mit der 3stelligen LCD-Anzeige abgelesen werden (Auflösung $1/10\%$ rF bzw. $1/10^{\circ}\text{C}$). Zu diesem Gerät wurde ein neuartiger, robuster Sensor entwickelt, der über den ganzen Feuchtebereich einsetzbar ist und selbst nach stundenlangem Eintauchen in Wasser keinen Schaden erleidet, sondern seine hohe Genauigkeit beibehält. Zusammen mit der Anwendung modernster Elektronik und einer bald 15jährigen Erfahrung ist das Sekunden-Hygroskop GT die Antwort auf bis heute ungelöste Probleme der Feuchtemesstechnik. Leserdienst 24

Energiesparen mit kleiner «Zyclodest»-Anlage ZD 150

Mit Wasserdestillationsanlagen von Schott (System «Zyclodest») lassen sich erhebliche Betriebskosten einsparen. Dies ergibt sich aus dem äusserst geringen Energiebedarf von nur 0,03 kWh je Liter hochreinen Destillats und dem Wegfall von Kühlwasserkosten, da Zyclodest-Anlagen kein Kühlwasser benötigen. Die bisher in den Leistungsbereichen von 300–5000 l/h Destillat lieferbaren Anlagen wurden nun durch eine neuentwickelte Variante ergänzt, die den Leistungsbereich nach unten erweitert.



Die neue Wasserdestillationsanlage ZD 150 arbeitet nach dem gleichen Prinzip wie die bisherigen Anlagen. Für 150 l Destillat werden beispielsweise nur 4,5 kWh verbraucht; die hocheffiziente Dampfreinigung mittels Zyklon sichert die hohe Qualität des hergestellten Destillats entsprechend den Forderungen der neusten Pharmakopöen (GMP-konform). Die Wärmepumpe arbeitet in einem Sekundärkreislauf, so dass Verunreinigungen des Destillats ausgeschlossen sind. Die hohe Prozesstemperatur (bis zu 138°C) garantiert ein absolut steriles Produkt.

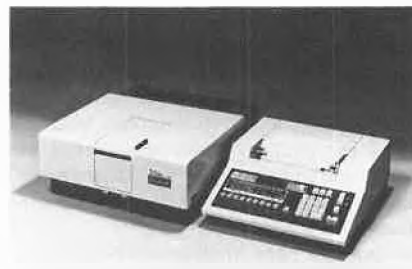
Die Leistung der ZD 150 ist regelbar von 100–180 l/h Destillat. Die Temperatur des Destillats kann wahlweise zwischen 20°C und 90°C eingestellt werden. Es tritt mit Überdruck (ca. 1 bar) aus.

Durch ihre kompakte Bauweise und die serienmässige Vollverkleidung mit integrierter Schall- und Wärmeisolation ist diese kleine Zyclodest-Anlage für Krankenhäuser und Apotheken, aber auch für den pharmazeutischen Betrieb besonders geeignet. **Leserdienst 25**

Neues Mikrocomputer-Spektrophotometer UV-240 «Graphicord» mit Printer/Plotter

Das neue UV-240 mit dem Printer/Plotter bietet dem Benützer enorme Vorteile.

- Zu den Kurven werden gleichzeitig auch alle eingestellten Parameter ausgedruckt
- Resultate können auch in Tabellenform gedruckt werden. Kein zusätzlicher Drucker notwendig.
- Das Gerät kalibriert sich automatisch beim Einschalten.
- Basislinien-Korrektur ist im Grundpreis enthalten.
- Spektrenakkumulation zur Unterdrückung des Rauschens eingebaut.
- Quantitative Auswertung mit zwei verschiedenen Methoden (Berechnung der Regression oder mit Hilfe der 2- oder 3-Wellenlängentechnik).
- Automatische Registriergeschwindigkeitssteuerung.
- Ausserordentlich preiswert!



Leserdienst 26

Neuer Datenausgang für die Mikroprozessor-gesteuerten Precisa-Waagen

Für alle Precisa-Waagen ist ein Datenausgang erhältlich, der es ermöglicht, die Waagen an beliebige Computer oder Drucker anzuschliessen.

Es stehen folgende Möglichkeiten zur Verfügung:

- TTY (20 mA current loop)
- RS 232/V 24
- IEEE 488 Bus
- IEC Bus

Technische Daten:

- ASCII Code
- Kontrollzeichen CR und LF
- Übertragungsraten 110–9600 Band einstellbar

Der Datenausgang ist signalkompatibel, nicht aber printkompatibel. **Leserdienst 27**

Neue Vertretung

Die Firma Burkard Instrumente AG, Buckhauserstrasse 26, 8048 Zürich, hat per 1. Januar 1981, als Ergänzung zu ihren bestehenden Vertretungen, folgende Produkte in ihr Verkaufsprogramm aufgenommen:

Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan

- UV-Spektrophotometer
- Atomabsorptions-Messgeräte
- Spektrofluorometer
- Infrarot-Spektrophotometer

Thermo Electron Corporation, Hopkinton, Mass., USA

- Geräte für die Luftmessung, wie O₃, CO, NO–NO₂–NO_x, NH₃, H₂S und SO₂ **Leserdienst 28**

Neue Firmenschriften

40 Seiten und 111 Jahre Wägetechnik

111 Jahre Sartorius – nur eine Information am Rande, die in dem neuesten Waagen-Katalog 1981 des traditionellen Göttinger Herstellers zu finden ist. Ansonsten wird unter dem Motto «Das superbreite Waagen-Programm: Von 0,0000001 g bis 60000 g» auf 40 Seiten DIN A4 ein umfassender Überblick über die aktuelle Sartorius-Palette geliefert. Das Ganze durchgehend in Farbe, mit einer Vielzahl von Produkt- und Anwendungsfotos sowie Schema-Darstellungen. Gerade den Geräte-Kombinationen und der vielfältigen Peripherie wird in der soeben erschienenen Druckschrift breiter Raum gewidmet, weil sich daraus interessante Wägesysteme für die verschiedenartigsten Einsatzfälle aufbauen lassen. Das gilt in besonderem Masse für die Verwendung von elektronischen Präzisionswaagen in der Industrie, für die immer wieder neue Fallbeispiele bekannt werden.

So versteht es sich beinahe von selbst, dass der Waagen-Katalog von Sartorius eine Fülle diesbezüglicher Anregungen enthält, die sich dann entsprechend in die Praxis umsetzen lassen.

Die neue 40-Seiten-Schrift «Das superbreite Waagen-Programm» gibt es auf Anforderung mit: **Leserdienst 29**

Modellprogramme für Gruppenreisen 1981

Soeben ist bei der GIB AG, Gesellschaft für Studienreisen, Eigerplatz 5, 3007 Bern, die Jahrespublikation Modellprogramme für Gruppenreisen 1981 erschienen, die ab sofort kostenfrei in deutscher und in französischer Sprache bezogen werden kann.

Die Arbeitshilfe kann Lehrern bei der Vorbereitung ihrer Matura- oder Diplomreise, Dozenten bei der Durchführung ihrer Seminarreise von grossem Nutzen sein. Verbands- oder Vereinsvorsitzende finden in dieser Mappe Vorschläge für Informations- und Fachstudienreisen.

Die GIB AG arbeitet im Firmenverband mit einem deutschen und einem österreichischen Unternehmen – alle drei Gesellschaften haben 1980 mehr als 1500 Fach-

studien- und Gruppenreisen vorbereitet und verfügen damit über die nötigen Erfahrungen und Verbindungen, die eine problemfreie Vorbereitung und Durchführung einer qualifizierten Gruppenstudienreise garantieren.

In der Mappe sind 12 detaillierte Modellprogramme mit klaren Leistungs- und Preisangaben zu finden; 12 weitere Reiseziele werden in Kurzform vorgestellt. Bestellung mit: **Leserdienst 38**

Der neue Gelman-Membranfilterkatalog

ist jetzt in deutscher Sprache erhältlich. Der als Handbuch aufgebaute Einkaufsführer ist für alle Praktiker in der Forschung, Produktion, Analytik ein begehrtes Nachschlagewerk.

Die neue Ausgabe Nr. PB 700 D enthält insbesondere Informationen über die Eigenschaften der modernen MF-Materialien, die Auswahlkriterien für das geeignete Filtersystem, alle wichtigen technischen Daten, die chemischen Verträglichkeitstabellen sowie genaue Spezifikationen über die erforderlichen Filtergeräte und das Zu-



behör. Besondere Erwähnung verdienen zwei ausführliche Kapitel über Prozessfiltration sowie über die neuen Einwegfiltersysteme.

Interessenten erhalten ein Exemplar kostenlos solange Vorrat. **Leserdienst 39**

Berichte, Informationen

SGCI-Tonbildschau «Mensch und Chemie»

Im Auftrag der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) ist vor kurzem eine Tonbildschau erstellt worden, welche den Titel «Mensch und Chemie» trägt. Ziel und Zweck dieser als Multi-Media-Präsentation realisierten Tonbildschau ist es, die Schweizer Chemie an Messen – vorab im Ausland – zu vertreten. Aus diesem Grund wurden diverse Sprachvarianten erstellt (ausser deutsch: französisch, englisch und spanisch). Zudem wird zur Zeit geprüft, ob eine technisch einfachere, verfilmte Version produziert werden soll.

Auch in der Schweiz wird diese Tonbildschau Verwendung finden. Gegen Entrichtung der Selbstkosten werden die SGCI-Mitgliedfirmen Kopien für ihren eigenen Gebrauch beziehen können. Bei einmaliger oder kurzfristiger Ausleihe können Schulen, Mitgliedfirmen, Behörden, Verbände und weitere interessierte Kreise Kopien gratis beziehen.

Einige Informationen über das inhaltliche Konzept, das dieser Tonbildschau zugrunde liegt, können einem Prospekt entnommen werden. Dieser enthält zudem verschiedene technische Hinweise sowie die Namen des Produktionsteams.

Für weitere Informationen steht Ihnen der Informationsdienst der SGCI gerne zur Verfügung (Informationsdienst der SGCI, Nordstrasse 15, Postfach, 8035 Zürich, Telefon 01 363 10 30). **IC**

Zehn Jahre Institut für Hydromechanik und Wasserwirtschaft der ETH Zürich

Aus Anlass des zehnjährigen Bestehens des Institutes für Hydromechanik und Wasserwirtschaft der ETH Zürich stellte dieses Institut vor kurzem einer Anzahl geladener Gäste aus Hochschule und Praxis mit Kurzvorträgen und Demonstrationen an den institutseigenen Versuchsanlagen seine Tätigkeit vor.

Institutsaufgaben

In diesem ETH-Institut sind die Professoren für Hydraulik (Prof. *Themistocles Dracos*) und für Siedlungswasserwirtschaft (Prof. *Ernst Trüeb*) zusammengefasst. Im Auftrag der Abteilungen für Bauingenieurwesen und Kulturtechnik und Vermessung übernimmt das Institut *Lehrverpflichtungen* auf den Gebieten Hydraulik, Hydrologie, Siedlungswasserbau, Wasserversorgung und Abwassertechnik. Auf dem letzteren Gebiet wird es durch Prof. *Richard Heierli* im Rahmen von Lehraufträgen unterstützt. Zusammen mit der EAWAG ist zudem das Institut Träger des neu geschaffenen Nachdiplomstudiums für Siedlungswasserbau und Gewässerschutz.

Forschung

Die *Forschungstätigkeit* des Institutes, die auch zur Weiterbildung junger Ingenieure

Neuer [®]Hostaform Report

Mit siebzehn Anwendungsbeispielen aus sechs Ländern stellt der neue Hostaform Report 4/80 die Vielseitigkeit des Acetalcopolymersats von Hoechst in den Vordergrund. Es sind Beispiele, die zeigen, dass Konstrukteure bei der Werkstoffauswahl die Eigenschaften dieses technischen Kunststoffes vorteilhaft genutzt haben. Vorgestellt werden u.a. Besteckgriffe, Sanitärteile, Hydraulikventile, Sprühköpfe für Aerosole, Behälter für Parfüm und für Bremsflüssigkeiten, Zahnräder und andere Bauteile in einem Bürokopierer.

Die Eigenschaften, auf die es hier ankommt, sind: hohe mechanische Belastbarkeit, Schlagfestigkeit, Elastizität, Oberflächenqualität, UV-Beständigkeit und gute Verarbeitbarkeit; praktisch vernachlässigbare Wasseraufnahme, damit gute Masshaltigkeit. Sie ergeben Sicherheit und Zuverlässigkeit, aber auch Kostenvorteile.

Der neue Hostaform Report, Technische Kunststoffe 4/80, mit 10 reichbebilderten Seiten DIN A4 kann kostenlos angefordert werden mit: **Leserdienst 40**

dient, stützt sich auf einen mittelfristigen Forschungsplan, der die folgenden Gebiete umfasst:

Aus der Hydromechanik den Transport von Feststoffen in Flüssen, Dichteströmungen in Oberflächengewässern sowie Grundwasserströmungen und damit verbundene Transportvorgänge. In dem Rahmen werden auch Arbeiten auf dem Gebiet der Turbulenz durchgeführt.

In der Siedlungswasserwirtschaft konzentriert sich die Forschungstätigkeit auf die Optimierung der Wasserverteilung und auf die Grundwasserbewirtschaftung. Prof. Trüeb leitet zudem das Nationale Forschungsprogramm «Grundlegende Probleme des schweizerischen Wasserhaushaltes».

Spezielle Probleme

In drei Kurzvorträgen wurden anlässlich der Zehnjahrfeier Arbeiten im Zusammenhang mit dem Sedimenttransport, im speziellen über die Wechselwirkung der Strömung mit der Sohle und ihrer Rauigkeit, behandelt. Es wurden neue Messtechniken und Auswertungsmethoden vorgestellt, die einen besseren Einblick in die Vorgänge erlauben, die zu Sohlenabpflasterungen und zu der Entstehung von Sekundärströmungen durch den Einfluss der Sohlenrauigkeit führen. Neu wird dazu der Einfluss der Bettformen (Riffeln, Dünen) auf die Transportvorgänge untersucht. Aus dem Bereich der Dichteströmungen

wurden zwei Arbeiten vorgestellt. Temperatur-Messungen und optische Beobachtungen von ebenen anfahrenen Impuls- und Auftriebsstrahlen zur Nachprüfung von Ähnlichkeitshypothesen führten zur Formulierung eines einfachen, vielseitig anwendbaren Modells für die Strahlausbreitung. Zuflussbedingte Dichteströmungen in Seen, wie sie bei sedimentbeladenen natürlichen Zuflüssen oder Rückläufen von Kältepumpen entstehen, werden in ähnlicher Art dreidimensional untersucht.

Aus der Grundwasserhydraulik wurden numerische Methoden und Computerprogramme für die Berechnung der Infiltration in geschichtete teilgesättigte Böden vorgestellt. Die benutzten mathematischen Modelle gestatten die Berücksichtigung der Hysteresis und geben neuen Einblick in die Fortpflanzung von Wasserstandsänderungen im Grundwasser. Laborversuche wurden zur Bestätigung der numerischen Methoden durchgeführt.

Zur Grundwasserbewirtschaftung wurden im Rahmen des Nationalen Forschungsprogrammes «Wasserhaushalt» Resultate von Grossversuchen vorgestellt, die einerseits den Einfluss der Bohrverfahren auf die Bestimmung von Durchlässigkeitsbeiwerten in Lockergesteinen und andererseits die Möglichkeit der Bestimmung von Punktdurchlässigkeitswerten mit Hilfe von Geschwindigkeitsmessungen im Bohrloch erlauben. Hingewiesen wurde noch auf andere Arbeiten, von welchen ein Programm zur Berechnung von Druckstössen in Rohrleitungssystemen und eine Methode zur Dimensionierung von Flachdachabläufen in der Praxis von Bedeutung sind. *ETH-Z*

Erstes schweizerisches Messnetz für die Luftverschmutzung

Die Luftverschmutzung hat auch in der Schweiz zum Teil kritische Werte erreicht. Dies geht aus den ersten Immissionsmessungen hervor, die an einer Pressekonferenz in Bern durch das Bundesamt für Umweltschutz anlässlich der Präsentation des «nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe», kurz NABEL, erleutert worden sind. Erstaunlich ist insbesondere, dass hohe Stickoxidkonzentrationen offenbar nicht nur in den Zentren von Städten, sondern auch an scheinbar weniger belasteten Standorten auftreten. Daraus, so das Bundesamt für Umweltschutz, ist zu schliessen, dass die Stickoxidkonzentrationen auch in ausgedehnten Agglomerationsgebieten Werte erreicht haben, die gesundheitlich nicht mehr unbedenklich sind.

Mit dem «NABEL» besitzt die Schweiz erstmals ein landesweites Immissionsmessnetz, das die Konzentration der hauptsächlichsten luftverschmutzenden Stoffe in unserem Lande feststellen und laufend zu verfolgen vermag. Im Bestreben, mit beschränkten Mitteln ein optimales Messnetz aufzubauen, wurde der Wahl repräsentativer Standorte besondere Sorgfalt gewid-

met. Wie Direktor Rodolfo Pedrolì vom Bundesamt für Umweltschutz unterstreicht, galt es, eine breite räumliche Verteilung der Messstationen anzustreben und gleichzeitig alle typischen Belastungssituationen (stark, mittel, schwach belastet, hochalpin) zu erfassen. Das Messnetz, mit dem die Luftfremdstoffe Staub, Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid, Ozon und Staubbiederschlag erfasst werden, umfasst die acht Stationen Dübendorf, Zürich, Basel, Sion, Payerne, Lugano, Tänikon und Jungfrauoch.

Erste Aufgabe des Nabel ist es, den heutigen Stand sowie die Trendentwicklung der Luftverschmutzung in unserem Lande aufzuzeigen. Es ist hingegen kein Überwachungsnetz mit Alarmfunktionen (z. B. kein Smogalarm). Gleichzeitig steht das Mess-

netz aber auch für wissenschaftliche Untersuchungen zur Verfügung. Durch die breitgestreute geografische Verteilung der Stationen bildet das NABEL überdies nicht nur eine Ergänzung, sondern auch eine Art Bindeglied zwischen bereits bestehenden kantonalen und kommunalen Lufthygienemessstellen.

Die Messstationen des NABEL werden im Auftrag des Bundesamtes für Umweltschutz von der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA) in Dübendorf betrieben. Die gesamten Erstleistungs- und Einrichtungskosten betragen 1,5 Millionen Franken, also knappe 200000 Franken pro Station. Die jährlichen Betriebskosten belaufen sich auf insgesamt rund 100000 Franken. BfU

Chemie-Wirtschaft

Varian verkauft ihr Massenspektrometer-Business

Wie die Firma Varian Associates am 21. 1. 1981 bekanntgegeben hat, ist eine Vereinbarung mit der Finnigan Corporation über den Verkauf des in Bremen (BRD) gelegenen Betriebes von Varian, in dem Massenspektrometer entwickelt und hergestellt werden, zustande gekommen.

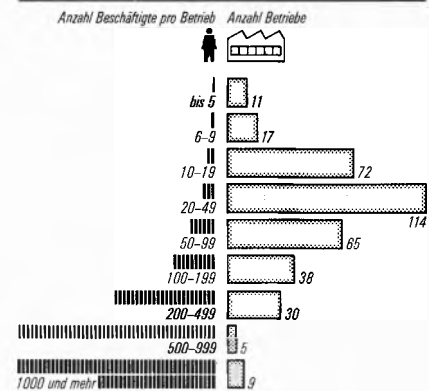
Varian wird die Entwicklung, die Herstellung und den Vertrieb von Massenspektrometern einstellen. Die Verantwortung für die Wartung installierter Instrumente wird von Finnigan übernommen. Nebst dem Verkauf des Betriebes in Bremen will Varian alle weiteren Aktivitäten in diesem Bereich beenden.

Norman Parker, Präsident der Varian Ass., führte aus, dass die Nettoerträge aus dem Verkauf des Betriebes und aus der Liquidation zugehöriger Vermögenswerte abzüglich Betriebs-einstellungskosten auf 14 Mio. Dollar geschätzt werden.

Im Geschäftsjahr 1980 habe der Produktbereich Massenspektrometrie einen Umsatzanteil von ca. 30 Mio. Dollar gehabt, sagte Norman Parker. Eine Fortführung dieses Produktbereiches wäre mit den langfristigen Plänen der Sparte Analytische Instrumente nicht mehr vereinbar. Der Rückzug aus der Massenspektrometrie reflektiert das Bestreben der Varian, Mittel auf die verbleibenden Geschäftssparten auf dem Gebiet der analytischen Instrumentation zu konzentrieren. Herr Parker fügte hinzu, dass die Massenspektrometrie weltweit in den vergangenen zwei Jahren jeweils mit einem Betriebsverlust von ca. einer Mio. Dollar vor Steuern abgeschlossen habe.

Varian baut gegenwärtig in Limerick (Irland) eine Fabrikationsstätte für analytische Instrumente. Diese wird im Sommer dieses Jahres fertiggestellt sein und Geräte für die Chromatographie fertigen.

Betriebsgrössen in der chemischen Industrie 1979



Quelle: Bundesamt für Statistik

Im Jahre 1979 wurden in der Schweiz insgesamt 361 Chemiebetriebe gezählt. Diese beschäftigten im ganzen 62263 Personen, was einer durchschnittlichen Anzahl von 172 Beschäftigten pro Betrieb entspricht. Betrachtet man die Verteilung der Beschäftigten auf die Anzahl Chemiebetriebe, so ergibt sich folgendes Bild: Am stärksten vertreten ist die Betriebsgrösse mit 20-49 Beschäftigten (114 Betriebe). Die zweitgrösste Gruppe bilden die Betriebe mit 10-19 Beschäftigten (72), gefolgt von den Unternehmen mit 50-99 Angestellten und Arbeitern (65). Es folgen Betriebe mit 100-199 Beschäftigten (38), jene mit 200-499 Angestellten und Arbeitern (30) sowie jene mit 6-9 Beschäftigten (17). 11 Betriebe beschäftigen nur 0-5 Personen, während 5 weitere Betriebe 500-999 Beschäftigte zählten. Lediglich 9 Unternehmungen wiesen einen Personalbestand von 1000 und mehr Beschäftigten auf.

Forschung, Wissenschaft

Crystallography Today*

M. M. Woolfson

University of York, Dept. of Physics Heslington, York, Y 01 5 DD, U.K.

Abstract

It is the task of the structural crystallographer to find the positions of the atoms in a crystal. An X-ray diffraction pattern contains this information but since there is no X-ray lens the process of combining the diffracted beams to form an image must be done mathematically. This requires a knowledge of the relative phases of the beams, which is not given directly by the observed data. The last two decades has seen the rise of *direct methods* by which phases are estimated by mathematical procedures from the intensities of the diffracted beams. The most important tools used in these methods are the triple-phase relationship and the tangent formula. Examples are given of methods employing these ideas and of structures solved by their use. In particular there is described the computer package MULTAN which accounts for nearly one-half of all equal-atom structures solved at the present time.

The Phase Problem in Crystallography

Image formation is a common everyday process for that is just what is happening when we perform the act of seeing. To form an image, first light must fall on the object and be scattered from every part of it. Subsequently some part of the scattered light must be collected by a lens (that of the eye, for example) and the scattered beams are then recombined taking proper account of the phase differences between them. If the lens is poorly shaped, or not homogeneous, then the image will be degraded and it will be less possible to resolve small distances. However, no matter how high is the quality of the lens system, theory tells us that there is a limit to the resolving power and the smallest distance that can be resolved, is of the same order as the wavelength of the radiation being used.

When we consider imaging a crystal structure, where the distances between the constituent atoms are about 10^{-10} m, then it is clear that the appropriate radiation to use is X-rays, although equivalent wavelengths for scattering are also available with electrons and neutrons. Some of what follows, but not all, would apply to electron or neutron scattering but here we are really concerned only with scattering by X-rays which accounts for the great bulk of present experimental activity.

There is no difficulty in carrying out the scattering part of the image-formation process. The crystal can be irradiated by a collimated beam of monochromatic X-rays and this will be fairly strongly scattered by the electron clouds surrounding each atom. For an individual atom, the amplitude of scattering (the scattering factor) varies with scattering angle as shown in Fig. 1.

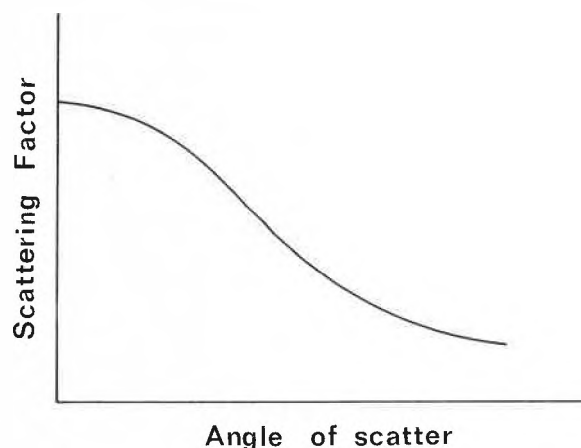


Fig. 1: The amplitude of scattering from an atom (the scattering factor) as a function of scattering angle.

The scattering from the total crystal in a particular direction is the resultant of the scattering from all the atoms it contains. Since a crystal is a periodic object, built of identical blocks (unit cells) packed in three dimensions, it constitutes a three-dimensional diffraction grating. The diffracted beams are produced only in discrete directions in space, each characterised by a triplet of integers, h, k, l , which represent the orders of diffraction in three principal directions of the crystal. An additional feature, which is not found with a one-dimensional diffraction grating, is that the crystal must be moved relative to the X-ray beam for all the available orders of diffraction to be produced. The data collected by the X-ray crystallographer, are the intensities, I_{hkl} , of the diffracted beams with indices (h, k, l) . We note the following information content of this data:

- I) The directions of the diffracted beams give the shape and size of the unit cell.
- II) Symmetry of the intensities (e.g. diffracted beams

* Lecture given to the Chemical Society of Basel, February 19, 1981.

with related indices having equal intensities) and intensities which are systematically absent, can often give the space group (collection of symmetry elements) of the structure, although sometimes other information is required.

III) The actual intensities contain information about the arrangement of atoms in the unit cell.

That then is the scattering experiment. In order to form an image, the scattered beams must be combined with a lens but therein resides the difficulty—at the present time, we have no lens for X-rays. It is comparatively easy to deduce the shape and size of the unit cell and the space group; if only the information locked up in the intensities, the positions of the atoms in one asymmetric unit of the cell, could be found then the crystal structure is solved.

The theory of X-ray diffraction shows that the intensity may be written as

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \quad (1)$$

where F_{hkl} is a complex quantity called the *structure factor*. This, in its turn, is given by

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2)$$

where there are N atoms in the unit cell and f_j is the scattering factor of the j th atom with fractional coordinates (x_j, y_j, z_j) in the cell.

Since F_{hkl} is a complex quantity it can be written as

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp(i\varphi_{hkl}) \quad (3)$$

where $|F_{hkl}|$ is the *structure amplitude* and φ_{hkl} the phase of the structure factor.

A knowledge of the F 's, in both magnitude and phase, gives the positions of the atoms. The electron density, which scatters the X-rays, is given at the point in the unit cell with fractional coordinates (x, y, z) by

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_h| \cos \{2\pi(hx + ky + lz) - \varphi_h\} \quad (4)$$

where V is the volume of the unit cell and the summation is over all available indices. In this expression, the vector index h has been used as a shorthand for the triple (h, k, l) .

At the normal resolution of these experiments, the electron cloud associated with an atom is a roughly spherical blob with the density peak at the atomic centre. Fig. 2 represents electron-density contours projected on to a plane which clearly shows the form of a molecular structure.

Expression (4) is the mathematical equivalent of using a lens but unfortunately, our experiment does not immediately give us the information we need. It does give $|F|$ ($= I^{1/2}$) but it does not give us φ and this constitutes the *phase problem in crystallography*. The whole art of solving crystal structures depends on determining, by one means or another, the phases of

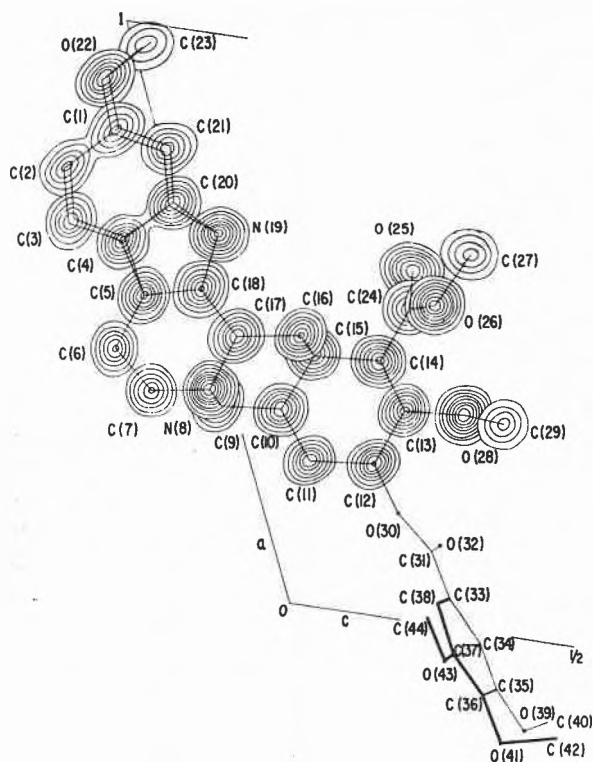


Fig. 2: Typical projected electron-density contours showing a molecular structure.

the diffracted beams (called reflexions for the historical reason that Bragg so originally described and explained them). Here we shall be concerned with *direct methods* which attempt by mathematical processes to determine the phases from the magnitudes of the structure factors.

The basic tools of direct methods

If the function ρ in equation (4) is calculated with arbitrary random phases then the electron density map will have a quality represented in one dimension in Fig. 3(a). However it is known that a true electron

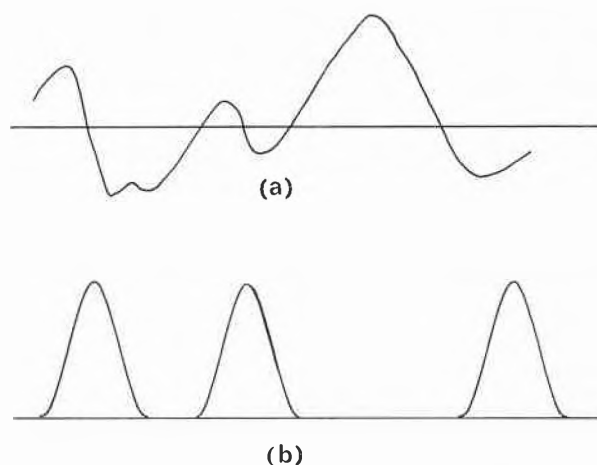


Fig. 3: a) A representation of 'density' with random phases
b) A representation of real electron density.

density should resemble Fig. 3(b) with density concentrated around the atomic centres and with low, non-negative density between atoms. From these constraints it is mathematically possible to show that the phases must satisfy certain probabilistic conditions the most important of which is that, for three reflexions with large structure factors, the phases are linked by the relationship

$$\varphi_{h_1} + \varphi_{h_2} + \varphi_{h_3} \approx 0 \pmod{2\pi} \quad (5)$$

where $h_1 + h_2 + h_3 = 0$ and ' \approx ' means 'is distributed about'.

At this stage it is as well to define what is meant by a large structure factor. It will be seen from the scattering-factor curve in Fig. 1 that atoms scatter less strongly as the scattering angle increases. This means that the average intensity also falls off with increasing angle. From a theoretical point of view it is better to remove the fall-off with scattering angle so that the mean intensity (or structure factor) is the same for all scattering angles. Such structure factors, which can be found from observed data by objective procedures, are called the normalised structure factors, E_h . They are so scaled that

$$\langle |E|^2 \rangle = 1 \quad (6)$$

and any $|E|$ greater than about 1.5 would be considered strong. Values of $|E|$ greater than 3 would be considered as very strong and they are comparatively rare. To reinforce the idea of what is meant by relationship (5) some numerical examples are given in Table 1.

Table 1: Some numerical examples of triple-phase relationships. $\bar{1}$ represents -1 ; δ is the magnitude of the difference of the sum of phases from 0 (modulo 2π).

h	k	l	φ	h	k	l	φ	h	k	l	φ
4	6	3	115°	11	4	$\bar{7}$	-69°	11	4	$\bar{7}$	-69°
$\bar{2}$	$\bar{1}$	1	194°	$\bar{4}$	3	1	146°	$\bar{4}$	6	3	-115°
$\bar{2}$	$\bar{5}$	4	83°	$\bar{7}$	$\bar{1}$	6	-55°	$\bar{7}$	2	10	-109°
			392°				22°				-293°
			$\delta = 32^\circ$				$\delta = 22^\circ$				$\delta = 67^\circ$

The form of the probability density of values of Φ_3 ($= \varphi_{h_1} + \varphi_{h_2} + \varphi_{h_3}$), $P(\Phi_3)$, is given in Fig. 4. It can be shown theoretically that the standard deviation of the distribution depends on the value of

$$\kappa = 2N^{-1/2} |E_{h_1} E_{h_2} E_{h_3}| \quad (7)$$

where N is the number of atoms in the unit cell. As examples, if $\kappa = 1$, $\sigma = 73^\circ$ while for $\kappa = 3$, $\sigma = 38^\circ$.

The essence of direct methods is that for a structure containing, say, 40 independent atoms then a knowledge of some 300 phases of the largest E 's will suffice to define the structure by giving a recognisable electron-density map. However these 300 phases may be linked

by 5000 or more relationships such as (5). The goal of most direct methods is to find a set of phases (or perhaps several sets) which gives values of Φ_3 clustering about zero (modulo 2π). Such a set may possibly give a solution of the structure.

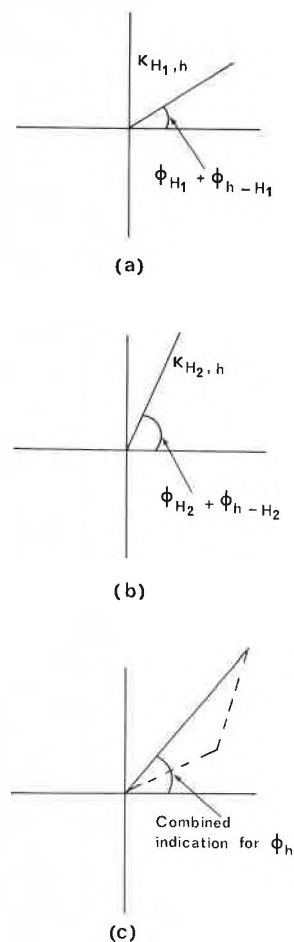


Fig. 4: a) Indication of φ_h from $\varphi_{H_1} + \varphi_{h-H_1}$ b) Indication of φ_h from $\varphi_{H_2} + \varphi_{h-H_2}$ c) Combined indication.

The symbolic-addition process

A great advance in direct methods was made by Karle and Karle [1] with their description of the symbolic-addition-method. The triple-phase relationship may be rearranged so that if two of the phases are known, then an indication is given for the third phase, thus—

$$\varphi_h \approx \varphi_H + \varphi_{h-H} \quad (8)$$

In the symbolic-addition method, some phases are represented by letter symbols so that if $\varphi_H = a$ and $\varphi_{h-H} = b$ then

$$\varphi_h \approx a + b. \quad (9)$$

In applying direct methods the crystallographer is helped by the fact that explicit values can be given for some phases. This is because a description of the whole crystal structure, in terms of unit cells, does not uni-

quely define the unit cell. Although it is conventional to choose the origin of the cell to be simply related to the symmetry elements this still gives a variety of origins which may be chosen. Additionally, for structures without a centre of symmetry, there are two enantiomorphically related structures which are not distinguished by the data; although the crystal itself is one particular enantiomorph we may end up with either solution. This possible variation of origin and enantiomorph means that some phases, up to four, may be given explicit values which will be correct (or nearly so) for some origin and enantiomorph combination. This process is called origin and enantiomorph (O - E) definition.

Table 2: The starting set for symbolic addition for hexahelicene.

h	k	l	E	\varnothing	
2	3	0	2.81	0	} (O - E)
1	0	6	2.92	0	
10	6	3	3.33	$5\pi/4$	
5	1	0	3.32	a	(must be $\pm \pi/2$)
12	4	2	2.36	b	
5	10	2	2.09	c	

In Table 2, there is shown O - E definition for the structure of hexahelicene [2]. In addition, there are three other reflexions given phase symbols a, b and c and from this starting set, the process of symbolic addition is initiated. The first nine steps of the process are shown in Table 3. Some points of interest to note are that multiple consistent indications for new phases are found, which greatly increases the reliability of the indications, and also that in step (8), when inconsistent indications are found, there is no way to combine them and the weaker one is ignored. A continuation of this process gives about 250 phases in terms of the three letter symbols. Sometimes, as indicated in step (8), probable values for the letter symbols may be indicated. Such values can then be substituted for the symbols and then an explicit set of phases is available. Otherwise it is necessary to insert a few possible values for each of the letter symbols and to permute them in all possible ways. In either case the phases so found are likely to be very approximate and in need of improvement before an electron density map is calculated. To this end, a very useful formula, the tangent-formula [3], can be employed. In Fig. 4(a) an indication for an unknown phase is represented as a complex number with modulus equal to κ_{h,H_1} and argument $\varnothing_{H_1} + \varnothing_h - H_1$. A second indication is represented in Fig. 4(b) and the combination of the two indications in Fig. 4(c). When several indications are combined, the resultant phase estimate, \varnothing_h , is given by the tangent formula

$$\tan \varnothing_h = \frac{\sum_H \kappa_{h,H} \sin(\varnothing_H + \varnothing_h - H)}{\sum_H \kappa_{h,H} \cos(\varnothing_H + \varnothing_h - H)} \quad (10)$$

Table 3: The first few steps of symbolic addition for hexahelicene

(1)	$\frac{12}{10} \frac{4}{6} \frac{2}{3}$	$\frac{b}{3\pi/4}$	(7)	$\frac{2}{1} \frac{3}{0} \frac{0}{6}$	$\frac{0}{\pi}$
	$\frac{2}{2} \frac{2}{2} \frac{1}{1}$	$\frac{b+3\pi/4}{b+3\pi/4}$		$\frac{1}{1} \frac{3}{3} \frac{6}{6}$	$\frac{\pi}{\pi}$
(2)	$\frac{2}{1} \frac{2}{0} \frac{1}{6}$	$\frac{b+3\pi/4}{\pi}$		$\frac{9}{8} \frac{6}{9} \frac{3}{3}$	$\frac{\pi/4}{3\pi/4}$
	$\frac{1}{1} \frac{2}{2} \frac{7}{7}$	$\frac{b-\pi/4}{b-\pi/4}$		$\frac{1}{1} \frac{3}{3} \frac{6}{6}$	$\frac{\pi}{\pi}$
(3)	$\frac{1}{10} \frac{2}{6} \frac{7}{3}$	$\frac{5\pi/4-b}{-\pi/4}$		$\frac{10}{11} \frac{7}{4} \frac{2}{4}$	$\frac{-b}{\pi+b}$
	$\frac{10}{11} \frac{6}{4} \frac{3}{4}$	$\frac{-\pi/4}{\pi-b}$		$\frac{1}{1} \frac{3}{3} \frac{6}{6}$	$\frac{\pi}{\pi}$
	$\frac{1}{12} \frac{0}{4} \frac{6}{2}$	$\frac{\pi}{-b}$	(8)	$\frac{10}{2} \frac{6}{2} \frac{3}{1}$	$\frac{5\pi/4}{-b-3\pi/4}$
	$\frac{11}{11} \frac{4}{4} \frac{4}{4}$	$\frac{\pi-b}{\pi-b}$		$\frac{8}{8} \frac{4}{4} \frac{2}{2}$	$\frac{\pi/2-b}{\pi/2-b}$
(4)	$\frac{2}{10} \frac{3}{6} \frac{0}{3}$	$\frac{\pi}{5\pi/4}$		$\frac{10}{2} \frac{7}{3} \frac{2}{0}$	$\frac{\pi+b}{0}$
	$\frac{8}{8} \frac{9}{9} \frac{3}{3}$	$\frac{\pi/4}{\pi/4}$		$\frac{8}{8} \frac{4}{4} \frac{2}{2}$	$\frac{\pi+b}{\pi+b}$
(5)	$\frac{8}{2} \frac{9}{2} \frac{3}{1}$	$\frac{\pi/4}{b+3\pi/4}$		$\frac{10}{2} \frac{7}{3} \frac{2}{0}$	$\frac{\pi+b}{0}$
	$\frac{10}{10} \frac{7}{7} \frac{2}{2}$	$\frac{b+\pi}{b+\pi}$		$\frac{8}{8} \frac{4}{4} \frac{2}{2}$	$\frac{\pi+b}{\pi+b}$
	$\frac{2}{12} \frac{3}{4} \frac{0}{2}$	$\frac{\pi}{b}$		$\frac{10}{10} \frac{6}{6} \frac{3}{3}$	$\frac{5\pi/4}{5\pi/4}$
	$\frac{12}{10} \frac{4}{7} \frac{2}{2}$	$\frac{b}{b+\pi}$		$\frac{2}{2} \frac{2}{2} \frac{1}{1}$	$\frac{-b-3\pi/4}{-b-3\pi/4}$
	$\frac{10}{10} \frac{7}{7} \frac{2}{2}$	$\frac{b+\pi}{b+\pi}$	(9)	$\frac{10}{8} \frac{6}{8} \frac{3}{4}$	$\frac{5\pi/4}{\pi/2-b}$
	$\frac{10}{1} \frac{6}{0} \frac{3}{6}$	$\frac{-\pi/4}{\pi}$		$\frac{9}{1} \frac{6}{2} \frac{3}{7}$	$\frac{-3\pi/4}{5\pi/4-b}$
	$\frac{1}{9} \frac{0}{6} \frac{6}{3}$	$\frac{\pi}{3\pi/4}$		$\frac{1}{8} \frac{2}{8} \frac{7}{4}$	$\frac{5\pi/4-b}{\pi/2-b}$
	$\frac{9}{11} \frac{6}{4} \frac{3}{4}$	$\frac{3\pi/4}{\pi-b}$		$\frac{8}{2} \frac{8}{2} \frac{4}{1}$	$\frac{\pi/2-b}{\pi/2-b}$
(6)	$\frac{10}{1} \frac{6}{0} \frac{3}{6}$	$\frac{-\pi/4}{\pi}$		$\frac{9}{1} \frac{6}{2} \frac{3}{7}$	$\frac{-3\pi/4}{5\pi/4-b}$
	$\frac{1}{9} \frac{0}{6} \frac{6}{3}$	$\frac{\pi}{3\pi/4}$		$\frac{1}{8} \frac{2}{8} \frac{7}{4}$	$\frac{5\pi/4-b}{\pi/2-b}$
	$\frac{9}{11} \frac{6}{4} \frac{3}{4}$	$\frac{3\pi/4}{\pi-b}$		$\frac{8}{2} \frac{8}{2} \frac{4}{1}$	$\frac{\pi/2-b}{\pi/2-b}$

The first (stronger) indication will be accepted. There is an indication $2b = -\pi/2$

where the signs of $\sin \varnothing_h$ and $\cos \varnothing_h$ are given by the top and bottom of the expression.

When phases are known for several pairs of contributors indicating \varnothing_h then the tangent formula can be used to extend the knowledge of phases. Alternatively, if phase estimates are known for a large body of

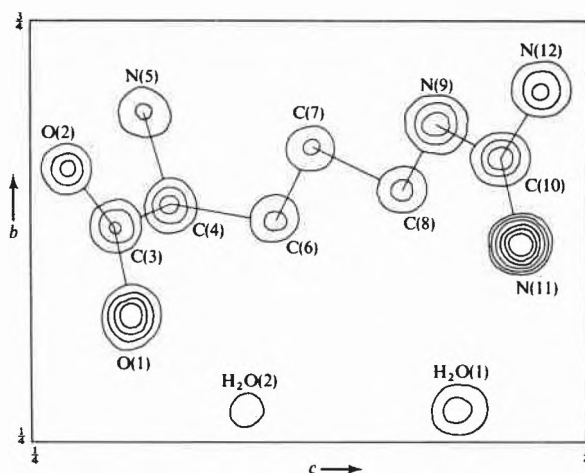


Fig. 5: A projection of the three-dimensional electron density map for L-arginine dihydrate with 400 phases determined by symbolic addition.

reflexions, then equation (10) can be used in a cyclic process to refine phases to self-consistency. This last operation can be carried out with the trial phases found by substituting values for letter symbols at the end of the symbolic-addition process. In Fig. 5, there is shown the map given for L-arginine dihydrate by *Karle* and *Karle* [1], which was the first application of symbolic addition. Symbolic addition is still occasionally used and has been responsible for solving some very complicated crystal structures. However, improvements in computers in the past few years have given a preference for other types of method which are more easily automated.

Computer-based direct methods

In Table 3, at stage (8), it was noted that separate phases indications in terms of different symbols could not be combined. Early in the process of phase extension, when very few phase relationships can be deployed, it is important not to have to discard information in this way. To illustrate the problem that different symbols cannot be combined, we take a case where there are two indications for a particular phase

$$\varphi_h \approx a + b$$

$$\varphi_h \approx c + d$$

It is *not* permitted to take an average, thus

$$\varphi_h \approx \frac{1}{2}(a + b + c + d).$$

To see this, if we write $a = b = \pi/2$ and $c = d = -\pi/2$, then both the phase indications are the same and equal to π ($\equiv -\pi$) while the averaging process gives 0!

For this reason, it is an advantage to have explicit phases rather than symbols at the beginning of the phase-determining process and in 1968, *Germain* and *Wolfson* described how this could be done [4]. Instead of using symbols for the extra reflexions in the starting set, explicit phase values are used. How this is done may be understood by reference to Fig. 6. For a phase which, because of space group requirements, has to have one of a pair of special values ($\pm \pi/2$) or (0 or π) both possible values are used. For a reflexion whose phase could be anywhere in the range 0 to 2π , 'quadrant values', $\pm \pi/4$, $\pm 3\pi/4$ are used; at least one of the choices must have an error not greater than $\pi/4$.

This idea is incorporated in the method called MULTAN and a typical starting set of reflexions and phases is shown in Table 4. The variable phases are taken in all possible combinations giving 32 ($2 \times 4 \times 4$) different starting sets. The MULTAN process, [5] which is a completely automated computer package does the following:

(1) Raw observed intensities plus basic information on the space group, unit cell dimensions and chemical content of the cell (need not be known accurately!) are processed to give a complete set of $|E|$'s. Taking account of the structural complexity, MULTAN then

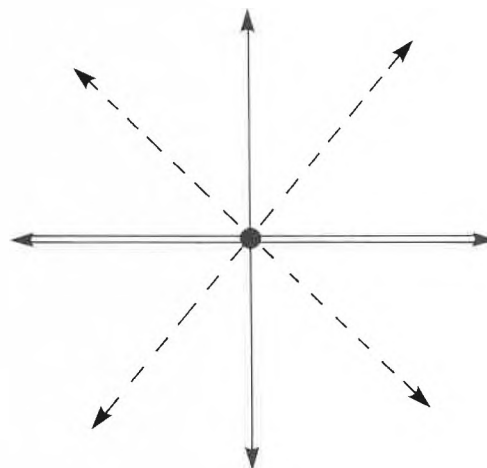


Fig. 6: Choices of phase used in MULTAN for

- reflexion either $\pm \pi/2$
- reflexion either 0 or π
- reflexion in the range 0 – 2π

Table 4: A typical starting set for MULTAN

$\varnothing(0, 1, 6) = \pi/2$	} (O – E)
$\varnothing(3, 0, 18) = 0$	
$\varnothing(4, 0, 17) = \pi/2$	
$\varnothing(4, 1, 0) = 0$	
$\varnothing(0, 2, 4) = (0, \pi)$	
$\varnothing(2, 10, 3) = (\pm \pi/4, \pm 3\pi/4)$	
$\varnothing(5, 8, 4) = (\pm \pi/4, \pm 3\pi/4)$	

chooses 2–500 reflexions, say M , in terms of which the structure is to be solved.

(2) All the relationships linking the M reflexions are found. This number, Q , is usually in the range 3,000–10,000.

(3) The M reflexions and Q relationships are analysed to find a starting set (O – E defining reflexions plus those to be permuted) which will give a chain of reliable phase development with the tangent formula.

(4) For each set of starting phases (e.g. all the 32 from Table 4) phases are first extended and then refined with the tangent formula.

(5) Each set of phases is inserted into some figure of merit (FOM) functions. There are several of these, all based on the condition that an electron-density map must be physically sensible. Different FOM's are combined to give a single number, the combined figure of merit (CFOM), which enables the sets of phases to be ranked in order of plausibility.

(6) The set of phases with the highest CFOM, or any other if the user intervenes, is used to compute an E map. This is like an electron-density map except that in equation (4) E's are used instead of F's, which tends to increase the resolution.

(7) The peaks of the map are found by a peak-search routine and from some simple rules of chemistry,

which are included in the programme, the peaks are interpreted in terms of chemically-realistic fragments. (8) A favourable projection, which spreads the peaks out as much as possible, is found and the projected peaks are output on the line printer in the correct configuration, together with a table indicating possible bonds together with bond lengths and angles. This process often reveals the complete structure but if only a part of it is found then MULTAN has a facility for processing the fragment until all the structure is revealed.

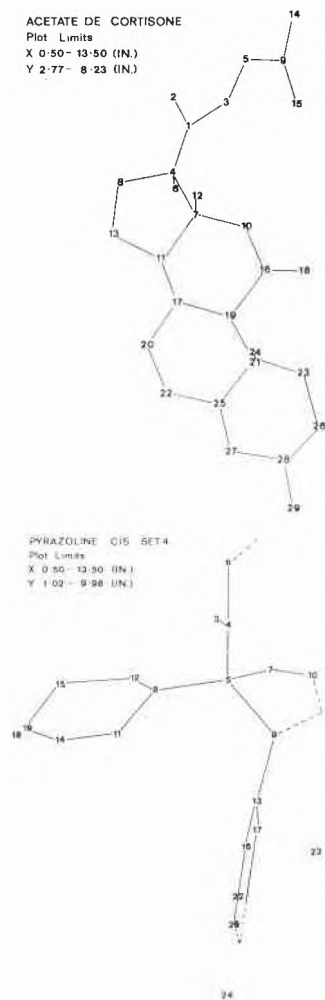


Fig. 7: a) A complete structure determined with MULTAN
b) A structure with some false peaks and one missing atom.

A typical outcome for a fairly simple molecular structure is shown in Fig. 7(a) where the complete structure is revealed. In Fig. 7(b) on the other hand there are seen to be some false peaks while the peak representing the atom linking peaks 28 and 31 is missing. A more difficult example is that of Gramicidin S [6] for which the first MULTAN fragment is shown in Fig. 8(b) and the complete molecule in Fig. 8(a).

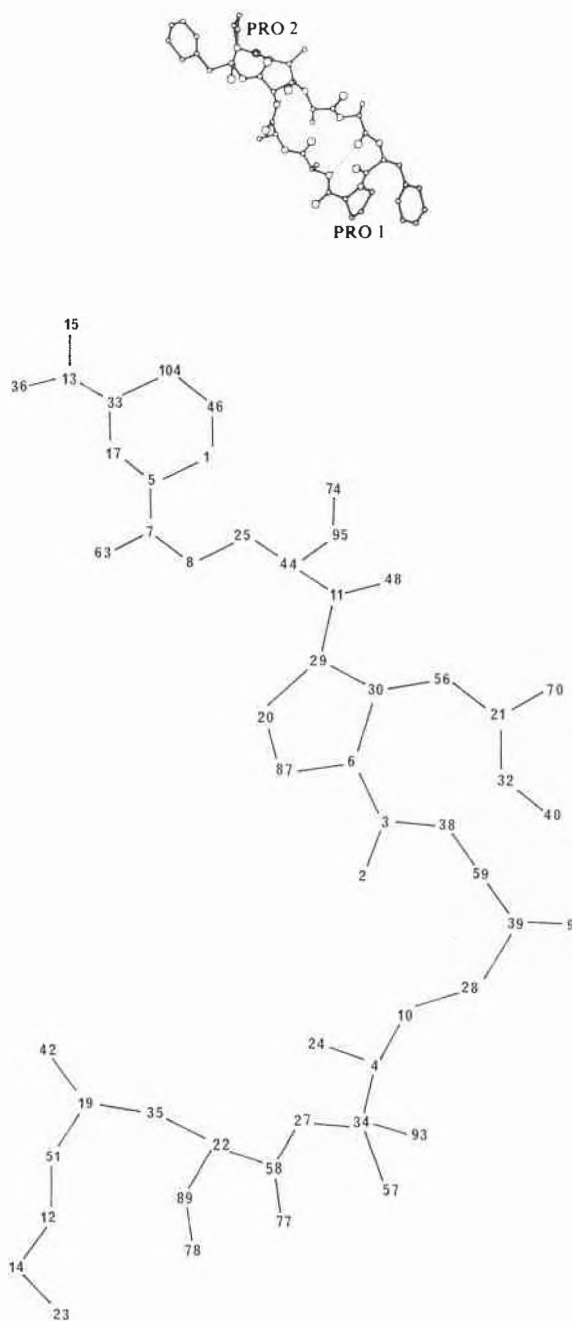


Fig. 8: a) A complete molecule of Gramicidin S b) The fragment found by MULTAN.

It should be stressed that the process described above is completely automatic, once the raw data has been read in. The solution of a molecular structure of 50 atoms (excluding hydrogen) takes about 10–15 minutes on a Dec System 10 or an IBM 370/168 computer.

The present and future trends

A survey of crystallographic literature shows that about two-thirds of all roughly-equal-atom structures are now solved by direct methods and two-thirds of these are accounted for by MULTAN. The advent of

AVILEUREKAUOSE C 46027H 70 P1 Z=1

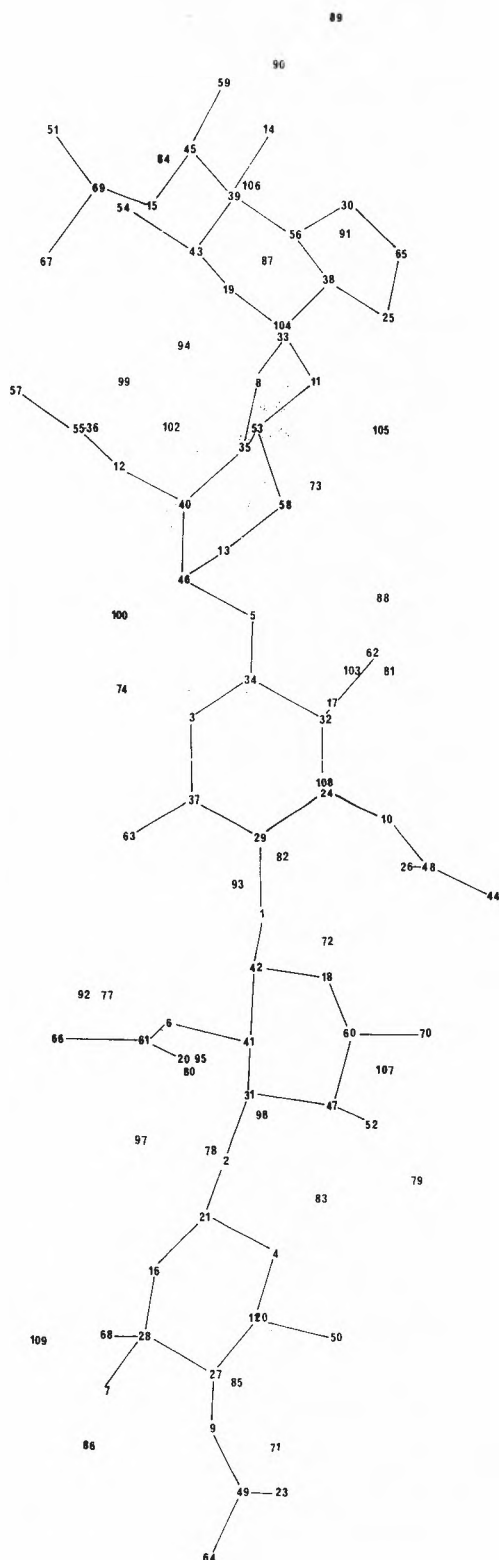


Fig. 9: A random-method output for the structure Avileurekauose

these methods has greatly increased the armoury of the structural crystallographer so that with the availability of an automatic four-circle diffractometer, which automates the collection of data, a well-organised laboratory may expect to solve over 100 structures per year—as is done by my colleagues *J.P. Declercq* and *G. Germain* at Louvain-la-Neuve in Belgium.

However, not all structures can be solved by direct methods. Some 1–2% of structures, which are well within the range of complexity which should be solved, will resist solution and work is constantly being done to try to improve the power of these methods. A method of recent origin, which is surprisingly effective, is as follows

- (a) Go through stages (1) and (2) as for MULTAN
- (b) Assign random phases to M reflexions with large E 's
- (c) Refine these phases to self consistency by the tangent formula or by some other method.
- (d) Repeat (b) and (c) to generate approximately 100 sets of phases for the M reflexions.
- (e) Complete with stages (5)–(8) as for MULTAN.

There are two versions of this process, YZARC [7] (read backwards to form a simple English word) and RANTAN [8]. This type of method is astonishingly effective and Fig. 9 shows a structure provided by Dr. Schweizer of Zurich which was solved by RANTAN [9].

It is ironical that after thirty years of searching for systematic methods of deriving phases, the author should have found that picking random numbers is the most effective method of all!

References

- 1 *Karle, I.L. and Karle, J.*: Acta Cryst. 21, (1966) 849–868.
- 2 *Declercq, J.P., Germain, G., Main, P. and Woolfson, M.M.*: Acta Cryst. A 29 (1973) 231–234.
- 3 *Karle, J. and Hauptman, H.*: Acta Cryst. 9 (1956) 635–651.
- 4 *Germain, G. and Woolfson, M.M.*: Acta Cryst. B 24 (1968), 91–96.
- 5 *Germain, G., Main, P. and Woolfson M.M.*: Acta Cryst. A 27 (1971), 368–376.
- 6 *Hull, S.E., Karlsson, R., Main, P., Woolfson, M.M. and Dodson, E.J.*: Nature 275 (1978), 206–207.
- 7 *Baggio, R., Woolfson M.M., Declercq, J.P. and Germain, G.*: Acta Cryst. A 34 (1978), 883.
- 8 *Yao, Jia-xing*: Acta Cryst. (1981). In press.
- 9 *Schweizer, B.*: Private Communication (1980).

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.

Applicability of a Carrier Based Liquid Membrane pH Electrode to Measurements in Acidic Solutions*

D. Erne, K. V. Schenker, D. Ammann, E. Pretsch, and W. Simon**

Department of Organic Chemistry, Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Zurich, Switzerland

Abstract

A solvent polymeric membrane electrode based on a synthetic H^+ -carrier is described. The incorporation of the potassium salt of tetrakis(p-chlorophenyl) borate into the membrane phase leads to electrode systems which are suitable for pH measurements in the range 0–4 even in the presence of hydrofluoric acid.

Introduction

The pH electrodes based on H^+ -carriers in polymeric membranes described so far [1, 2] give access to a limited pH-range, i. e. they cannot be used in sample solutions with pH-values below approximately 4 [1, 2]. This most probably is due to anion interference, which can be reduced or may even be eliminated by the incorporation of anionic sites into the membrane phase [3, 4]. Here we report on the behaviour of a solvent polymeric membrane, containing a H^+ -carrier [2] and lipophilic anionic sites in the form of tetrakis(p-chlorophenyl) borate ($TpClPB^-$). Such electrodes can be used to measure pH-values below 4. In contrast to glass electrodes they are tolerant to solutions containing hydrofluoric acid and can easily be miniaturized, e. g. in view of flexible catheter electrodes.

Experimental

Electrode and membrane system

Cells of the type

Ag; AgCl, KCl (satd.)/sample solution//membrane//buffer solution pH 7.0 (40 mM KH_2PO_4 , 23 mM NaOH, 15 mM NaCl), AgCl; Ag

have been used. For measurements in solutions containing hydrofluoric acid a double junction calomel reference electrode (KCl satd.) was used with a 3M KCl solution as bridge electrolyte; this bridge electrolyte was enclosed by a silicone rubber tube, and contact with the sample solution was made via a zirconium oxide diaphragm. The composition of the liquid membranes is: 11.6 wt.-% H^+ -carrier (3-hydroxy-N-dodecylpicolinamide, for synthesis see [5]), 54.0 wt.-% sebacic acid bis(2-ethylhexyl)ester (DOS, Fluka AG, CH-9470 Buchs, techn.) and 34.4 wt.-% poly vinylchloride (PVC S 704, hochmolekular, Lonza AG, CH-3930 Visp) respectively 11.4 wt.-% H^+ -carrier,

1.6 wt.-% potassium tetrakis(p-chlorophenyl) borate ($KTpClPB$, synthesized according to [6]), 53.9 wt.-% DOS and 33.1 wt.-% PVC. The membrane preparation was described earlier [7].

EMF-measurements

The same electronic equipment and experimental setup as described earlier [2] was used. The sample solutions were not buffered and the pH was lowered by stepwise addition of acid. In the case of hydrofluoric acid the fluoride activity of the sample solution was monitored with a fluoride selective electrode (LaF₃ single crystal, Philips-type IS 550). The hydrogen ion activity was assumed to be equal to the fluoride ion activity.

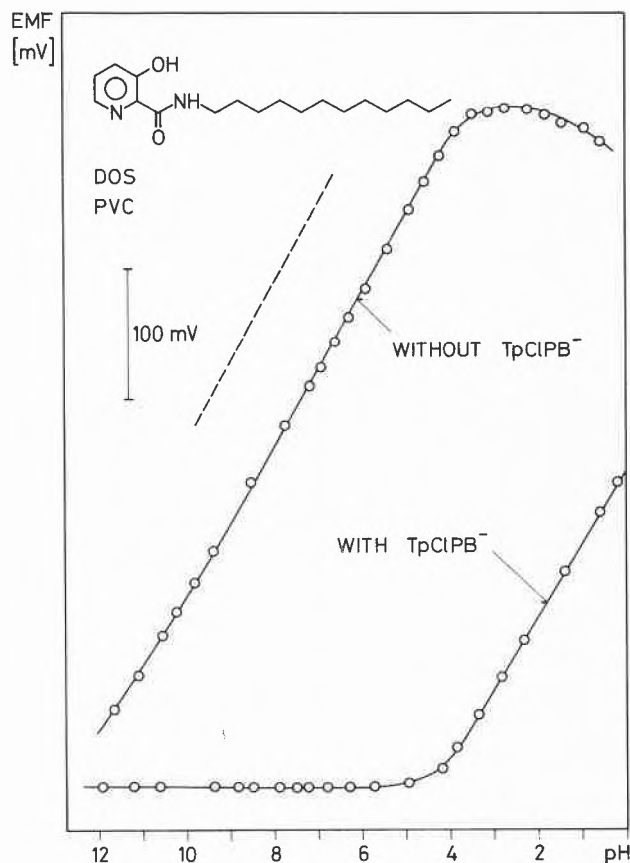


Fig. 1: Influence of lipophilic anionic sites ($TpClPB^-$) in H^+ -carrier based liquid membranes on the pH-response of the electrode. A NaOH solution was acidified stepwise by addition of hydrochloric acid.

* Received March 11, 1981.

** Correspondence may be addressed to: Prof. Dr. W. Simon, Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich

Results and Discussion

The electrode functions presented in Fig. 1 indicate that the incorporation of lipophilic anionic sites (TpClPB⁻) into the membrane phase drastically shifts the range of linear pH response. The loss of response to H⁺-activities at pH-values of the sample solution above 5 is due to cation interference. This is corroborated by the results presented in Fig. 2. An assess-

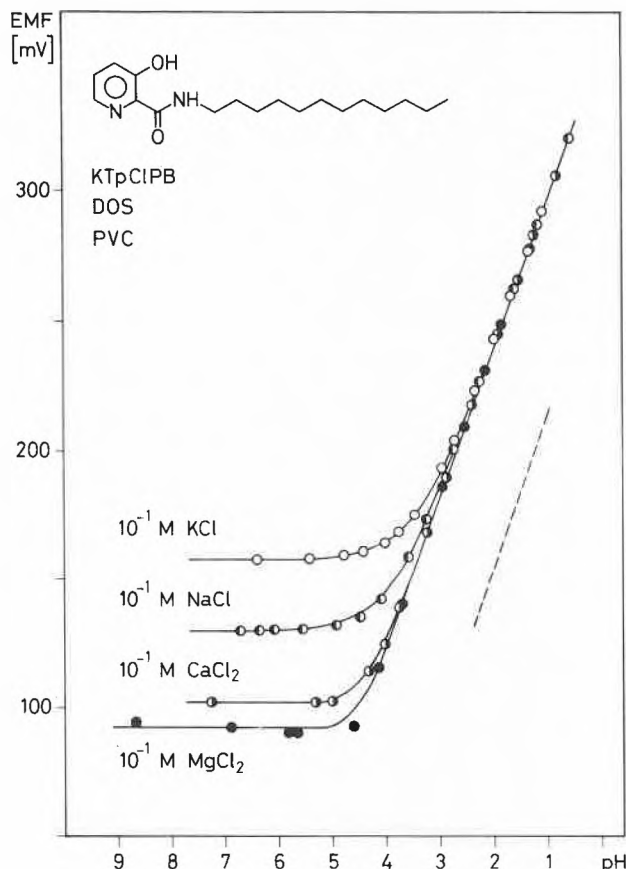


Fig. 2: Response of the cell assembly with a membrane of the given composition to the H⁺-activities at constant concentrations of interfering ions. The pH of the solutions was adjusted using hydrochloric acid.

ment of the selectivity factors $\log K_{HM}^{Pot}$ by the fixed interference method [8] leads to values of -3.0 (M: Na⁺), -2.4 (K⁺), -4.1 (Mg²⁺), and -3.8 (Ca²⁺). The loss in selectivity (see also [2]) is mainly due to the behaviour of TpClPB⁻ as cation exchanger [9]. This is in agreement with the sequence of increasing interference observed: Mg²⁺ < Ca²⁺ < Na⁺ < K⁺. As expected [3, 4], the anion interference becomes more pronounced with increasing lipophilicity of the anions in the sample solution (see Fig. 3). The usefulness of the electrode is limited by high concentrations of very lipophilic anions. It is however especially attractive for use in solutions containing hydrofluoric acid. After continuous contact with a 1 mmol · l⁻¹ HF solution for 13 hours the pH-response of the cell assembly to HCl solutions (Fig. 3) is not affected. In a further possible application of the electrode in

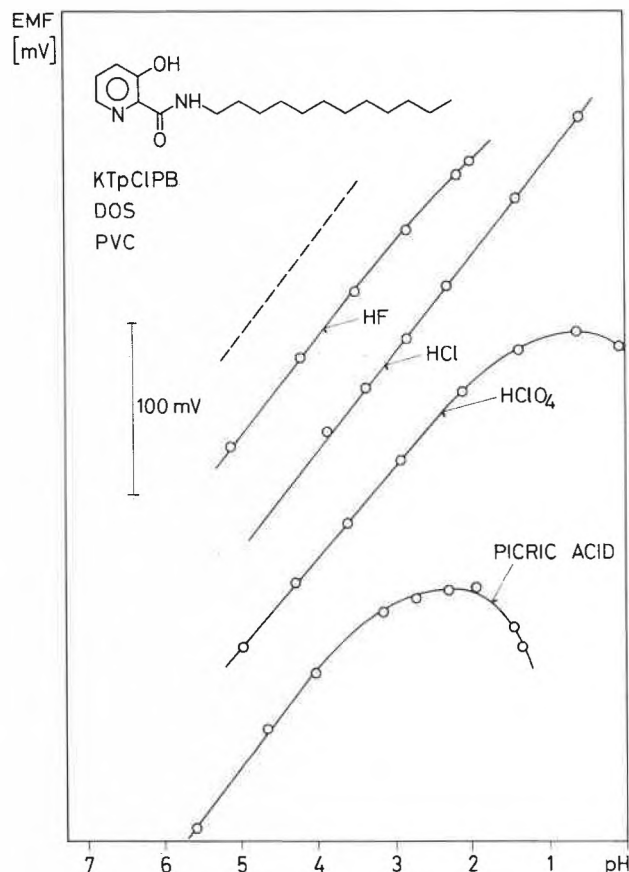


Fig. 3: pH-response of the cell assembly with a membrane of the given composition to solutions containing anions of different lipophilicity.

gastric juice (Na⁺: 58 mmol · l⁻¹, K⁺: 8.4 mmol · l⁻¹, Mg²⁺: 0.47 mmol · l⁻¹, Ca²⁺: 1.0 mmol · l⁻¹ [10]) the interference by the cations mentioned amounts to 0.003 pH units at a pH of 1.98 (see [10]), if the Nicolsky formalism [4] and the presented selectivities are used.

Acknowledgement

This work was partly supported by the Swiss National Science Foundation. We thank Orion Research for financial support.

Literature

- O. H. LeBlanc, Jr., J. F. Brown, Jr., J. F. Klebe, L. W. Niedrach, G. M. J. Slusarczuk and W. H. Stoddard, Jr.: J. Appl. Physiol. 40 (1976) 644.
- D. Erne, D. Ammann and W. Simon: Chimia 33 (1979) 88.
- O. Kedem, M. Furmanski, E. Loebel, S. Gordon and R. Bloch: Isr. J. Chem. 7 (1969) 87.
- W. E. Morf and W. Simon: in: Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry, Vol. 1 (H. Freiser, ed.), Plenum Publishing Corporation, New York, London, Washington, Boston, 1978, p. 211.
- U.S. Patent 3,228,950 (January 11, 1966).
- F. P. Cassaretto, J. J. McLafferty and C. E. Moore: Anal. Chim. Acta 32 (1965) 376.
- D. Erne, W. E. Morf, S. Arvanitis, Z. Cimerman, D. Ammann and W. Simon: Helv. Chim. Acta 62 (1979) 994.
- G. G. Guilbault, R. A. Durst, M. S. Frant, H. Freiser, E. H. Hansen, T. S. Light, E. Pungor, N. M. Rice, T. J. Rohm, W. Simon and J. D. R. Thomas: Pure Appl. Chem. 48 (1976) 127.
- G. Baum and M. Lynn: Anal. Chim. Acta 65 (1973) 393.
- Wissenschaftliche Tabellen Geigy, 8. Aufl., Bd. 1, Ciba-Geigy Ltd., Basel (1977).

Vortragsreferate

Chemische Gesellschaft Fribourg

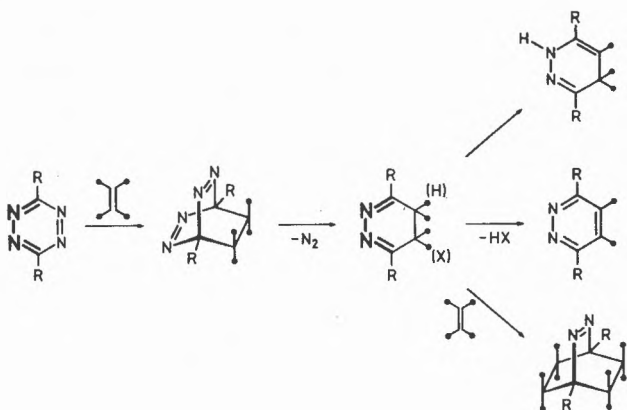
12. Februar 1981

Prof. Dr. J. Sauer, Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg, 8400 Regensburg

Sechsgliedrige Heterocyclen – Edukte für die Synthese heterocyclischer und carbocyclischer Verbindungen:

Präparative und mechanistische Probleme

1,2,4,5-Tetrazine reagieren unter erstaunlich milden Bedingungen mit einfachen Alkenen, Alkinen, Enolethern, Enaminen und Ketenacetalen. Die Reaktionsprodukte lassen sich als Folgeprodukte einer primären (4 + 2)-Cycloaddition deuten; das Cycloaddukt selbst ist nicht in Substanz isolierbar. Mögliche fassbare Produkte sind Derivate von 4,5-Dihydropyridazinen, 1,4-Dihydropyridazinen und polycyclische Azoverbindungen, wie in dem nachstehenden Formelbild schematisch dargestellt. Analog liefern 1,2,4-Triazine die um ein N-Atom ärmeren Produkte.



Von besonderem Interesse sind die Umsetzungen der heterocyclischen Diene mit Cyclopropenderivaten, da hierbei in einer Eintopfreaktion 3,4-Diazanocaradiene bzw. 4H-Diazepin und 3-Azanocaradiene bzw. H-Azepine entstehen, die zu weiteren thermischen und photochemischen Folgereaktionen (Walk-Umlagerungen, Di- π -Methan-Umlagerung) fähig sind. Insbesondere die leicht zugänglichen «Bisaddukte» aus Tetrazinen und Cyclo-

propenen machen in oft einfachen Reaktionsschritten kompliziertere Moleküle zugänglich:

Homotropilidene, Bishomodewarbenzole und syn-Bis-homobenzole. Semibullvalene sind über eine intramolekulare (4 + 2)-Cycloaddition erhältlich. Das nachstehende Formelschema bietet eine Auswahl möglicher Reaktionsprodukte in schematischer Weise.

Durch kinetische Messungen konnte für 1,2,4,5-Tetrazine und 1,2,4-Triazine gesichert werden, dass diese Cycloadditionen LUMO_{Dien}-HOMO_{Dienophil}-kontrolliert sind. In geeigneten Modellsystemen lassen sich Korrelationen entsprechend der Hammett-Bestimmung nachweisen; $\log k$ -Werte der Cycloaddition korrelieren mit den Redoxpotentialen von 1,2,4,5-Tetrazinen. Autoreferat

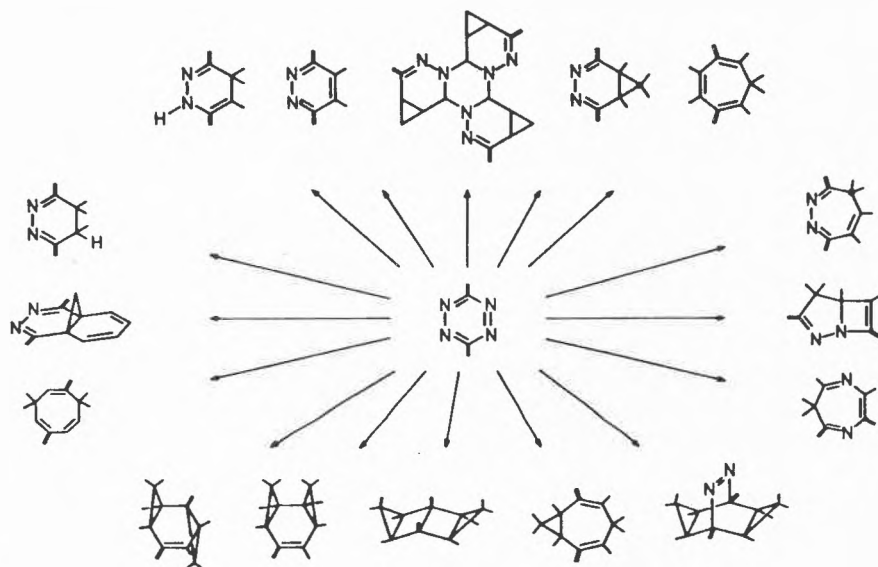
Chemische Gesellschaft Zürich

18. Februar 1981

Prof. Dr. H. Paulsen, Institut für organische Chemie und Biochemie, D-2 Hamburg 13

Selektive Oligosaccharid-Synthese und deren Anwendung zum Aufbau von Determinanten von Blutgruppen-Substanzen

Die Methoden zum Aufbau komplexer Oligosaccharid-Ketten werden erläutert. Hierbei wird besonders auf die α -Glycosid-Synthese in der *gluco*- und *galakto*-Reihe eingegangen. Die Parameter, die Selektivität und Ausbeute bei der Glycosid-Synthese bestimmen, werden diskutiert. Die Anwendung der Methoden wird an der Synthese der Haptene der Blutgruppen-Substanzen der Type 1 und Type 2 des ABH-Systems demonstriert. Die Bedeutung von synthetischen Haptenen zur Herstellung künstlicher Antigene und Immunabsorber wird aufgezeigt. Am Beispiel der Synthese der Tetrasaccharid-Kette des Forssman-Antigens lässt sich zeigen, dass auch eine Verknüpfung von vorgefertigten Blöcken zu größeren Einheiten möglich ist. Autoreferat



Biochemische Vereinigung Bern

6. März 1981

Prof. Dr. E. Jéquier, Institut de Physiologie, Bugnon 7, 1011 Lausanne

L'Obésité. Dérèglement du Bilan d'Énergie

Le gain de poids qui mène à l'obésité résulte d'un bilan d'énergie positif, c'est-à-dire d'apports chroniquement supérieurs aux dépenses d'énergie. La plupart des travaux concernant la genèse de l'obésité s'attachent à décrire l'importance de la prise alimentaire excessive chez des sujets boulimiques. Bien qu'une régulation déficiente de l'apport énergétique liée à des facteurs psychologiques ou sociaux soit souvent une cause importante d'obésité, on doit constater que lorsqu'un excès pondéral est acquis, il est souvent difficile de démontrer une différence significative entre l'apport énergétique de sujets maigres et obèses [1-3]. Le principal problème du traitement de l'obésité est celui de la récurrence après une perte pondérale obtenue par un régime hypocalorique. Il est bien démontré que la majorité des obèses reprennent le poids perdu au cours des mois qui suivent un régime amaigrissant. Il n'est pas certain que le facteur principal responsable de ce gain de poids soit l'excès d'apport alimentaire; l'autre terme du bilan énergétique, à savoir les dépenses d'énergie, pourrait jouer un rôle pour expliquer la tendance au gain pondéral. Le but de ce travail est d'analyser quelques facteurs qui peuvent contribuer au bilan énergétique positif de l'obèse en diminuant sa dépense d'énergie.

L'activité physique: Il est généralement admis que l'obésité s'accompagne d'une tendance à diminuer l'activité physique. Il ne faut pas oublier cependant que l'obèse consomme un surplus d'énergie pour mouvoir son poids excessif. En outre des mesures d'activité spontanée réalisées dans notre Institut pendant 24 heures chez des sujets obèses et des témoins n'ont pas mis en évidence de différence significative entre les deux groupes.

Composition corporelle: L'obésité se définit par une augmentation de la masse adipeuse. Chez l'obèse on observe parfois une augmentation également de la masse de tissu maigre, particulièrement chez l'obèse jeune qui maintient un certain niveau d'activité physique. Chez l'obèse plus âgé, la masse de tissu maigre diminue. Nous avons étudié la relation entre la dépense énergétique de 24 heures dans une chambre métabolique (qui permet de mesurer continuellement la consommation d'oxygène du sujet) et la composition corporelle chez une quarantaine de sujets de poids très différents. Nos résultats montrent que la dépense énergétique de 24 h est une fonction linéaire de la masse de tissu maigre, la dépense augmentant en fonction de l'importance de la masse maigre.

Cette observation a une conséquence importante pour la régulation du poids corporel. Lorsque la masse adipeuse augmente et qu'en parallèle la masse de tissu maigre diminue, la dépense énergétique diminue également. Si l'apport calorique n'est pas ajusté en conséquence, la tendance à la prise pondérale se maintiendra.

Effet thermique des repas et résistance à l'insuline: La dépense énergétique est stimulée après la prise alimentaire et augmente en moyenne de 10% de la valeur énergétique des aliments ingérés au cours des heures qui suivent la prise alimentaire. Nous avons mis en évidence chez des sujets obèses une diminution de l'effet thermique du glucose [4], secondaire à un ralentissement du taux d'oxydation de ce substrat. Chez l'obèse davantage de glucose est stocké (sous forme de glycogène) que chez le sujet témoin, et le glucose stocké constitue un substrat potentiel pour la lipogenèse. En outre, l'obèse développe souvent une résistance à l'effet de l'insuline qui stimule moins efficacement le

transport de glucose dans le muscle et le tissu adipeux. Il s'ensuit une stimulation accrue de la libération de cette hormone, l'hyperinsulinémie favorisant le stockage de lipides dans le tissu adipeux. *Thermorégulation au froid:* Lors de l'exposition au froid, la thermogenèse peut être activée par stimulation du système sympathique, libération d'adrénaline, et finalement par le déclenchement de frissons.

Dans une étude sur l'isolation thermique de sujets témoins et obèses par calorimétrie directe [5] nous avons montré que l'isolation thermique due au tissu adipeux sous-cutané et celle résultant de la diminution du débit sanguin sous-cutané jouent un rôle dans la régulation de la dépense énergétique, les sujets obèses ne stimulant pas leur consommation d'énergie lors d'une exposition à 20°C, alors que des sujets témoins présentent une nette augmentation de leur dépense énergétique.

Effet thermogénique de la noradrénaline: Jung et coll. [6] ont montré qu'il existe une réponse thermogénique à l'infusion *iv* de noradrénaline significativement abaissée chez des patientes obèses en comparaison avec celle de sujets témoins. Il est encore plus intéressant de souligner le fait que cette réponse thermogénique diminuée à la noradrénaline était également observée chez des patients précédemment obèses ayant regagné un poids normal à la suite de régimes hypocaloriques. Il est dès lors concevable qu'un déficit de réponse thermogénique soit davantage la cause que la conséquence de la prise pondérale. Il est intéressant de relever que chez des souris génétiquement obèses, *Trayhurn* a montré également une diminution de l'effet thermogénique de la noradrénaline [7]. En outre, ces souris présentaient aussi une diminution de leur réponse thermogénique lors de l'exposition au froid. On constate ainsi que ces deux modifications de la thermogenèse observées chez des animaux génétiquement obèses se retrouvent chez des patients obèses.

Pour conclure, il faut souligner qu'il est indéniable qu'un excès de prise alimentaire est souvent la cause de l'obésité humaine et que les facteurs psychologiques et sociaux jouent un rôle déterminant. Mais il est certain qu'il existe aussi une prédisposition génétiquement déterminée à l'obésité. Il est probable que cette prédisposition héréditaire se traduise en particulier par un déficit de stimulation de la thermogenèse. Il reste à élucider si ce déficit existe pour plusieurs hormones thermogéniques (adrénaline, hormones thyroïdiennes) et si un test de stimulation de la thermogenèse pourrait avoir un intérêt pour prédire la propension au développement de l'obésité. Si tel était le cas, il serait possible de tenter de prévenir l'obésité et d'éviter le développement de modifications biochimiques (résistance à l'insuline), physiologiques (isolation thermique augmentée), anatomiques (hyperplasie du tissu adipeux et diminution de la masse de tissu maigre), un ensemble de processus qui s'opposent à la perte de l'excès de poids de l'obèse. Autoréfé

Bibliographie

- 1 Johnson, M.L., Burke B.S. et Mayer, J.: Am. J. Clin. Nutr. 4 (1956) 37.
- 2 Stefanik, P.A., Heald, F.P. et Mayer, J.: Am. J. Clin. Nutr. 7 (1959) 55.
- 3 Huston, E.M., Cohen, N.L., Kunkel, N.D., Steinkamp, R.C., Bourke, M.H. et Walsh, H.E.: J. Am. Diet. Assoc. 47 (1965) 179.
- 4 Pittet, Ph., Chappuis, Ph., Acheson, K., de Techtermann, F. et Jéquier, E.: Br. J. Nutr. 35 (1976) 281.
- 5 Jéquier, E., Gyax, P.H., Pittet, Ph. et Vannotti, A.: J. Appl. Physiol. 36 (1974) 674.
- 6 Jung, R.T., Shetty, P.S., James, W.P.T., Barrand, M.A. and Callingham, B.A.: Nature 279 (1979) 322-323.
- 7 Grayhurn, P., Thurlby, P.L., and James, W.P.T.: Nature 266 (1977) 60-61, 191-203.

Chemie-Dissertationen Schweizer Hochschulen 1980

Universität Basel

Institut für Anorganische Chemie

- Hofstetter Fritz*: Zur Hydrolyse von Nukleosid-5'-triphosphaten unter dem Einfluss von Metallionen (*H. Sigel*)*.
- Lo Ie-Bun*: Zum Mechanismus der Cu(II)-katalysierten Oxygenierung von Derivaten des Bis-(2-benzimidazolyl)-methans (*A. Zuberbühler*)*.
- Maeder Marcel*: Reaktionen von bis(4,7,10-Triazatridecan-disäure)- μ -peroxo-dikobalt(III) und bis(4,7,10-Triazatridecan-disäure)- μ -peroxo- μ -hydroxo-dikobalt(III) (*S. Fallab*)*.
- Schibler Werner*: Synthese, Reaktivität und Metallkomplexe von N-cyanmethylsubstituierten Tetraazamakrozyklen (*Th. Kaden*)*.
- Spicher Eduard*: Untersuchung der Zerfallsreaktionen des μ -Peroxo-bis(1,10-diäthyl-1,4,7,10-tetraaza-dacankobalt(III))-Ions (*S. Fallab*)*.

Institut für Organische Chemie

- Andrey Daniel*: Über die Chemie der Randanbetalaine. (*M. Brenner*)*.
- Bolleter Martin*: Polare Effekte bei solvolytischen Fragmentierungsreaktionen (*C. A. Grob*)*.
- Chappuis Jacques*: Synthese von gespannten Brückenkopf-Olefinen (Bredt-Olefinen) der (E)-Cyclohepten-Reihe durch intramolekulare Wittig-Reaktion (*K. Becker*)*.
- Graf Georg*: Synthese des Hexanucleotids d-pApApApApTpC. (*Ch. Tamm*)*.
- Hohermuth Martin*: Cycloadditionen an gespannte Brückenkopf-Olefine. (*K. Becker*)*.
- Mohr Peter*: Zur Biogenese der Pseurotine. (*Ch. Tamm*)*.
- Moirandat Claude*: Zur Kenntnis der Oxazolidinone aus Acyl- α -aminosäuren und Formaldehyd und ihrer Reaktionen mit α -Aminosäureestern: Hydroxymethylpeptide (*M. Brenner*)*.
- Nieminen Sirkku*: Magnetische Kernresonanz-Spektroskopie der Nonadride und Versuche zur Biosynthese von Rubratoxin B (*Ch. Tamm*)*.
- Radisson Joel*: Etude de la fixation réversible d'acides aminés sur des supports solides (*M. Brenner*)*.
- Schaulin Rudolf*: Zur Unterdrückung der Racemisierung bei Peptidsynthesen: Erfahrungen mit 1,2,4-Triazol/PCl₃ als Aktivierungsmittel (*M. Brenner*)*.
- Scheller-Krattiger Verena*: Nachweis stereoelektronischer Effekte bei pericyclischen Reaktionen (*P. Schiess*)*.
- Streb Bernhard*: Maschinelle Realisierung der Verteilungsprinzipien von Cornish und van Dijk und ihre Anwendung zu hochauflösender präparativer Substanztrennung (*M. Brenner*)*.
- Wachtl Michael*: Das Verhalten von 4-Amino-1-(5'-O-triphosphoryl-2'-desoxy- β -D-ribofuranosyl)-2(1H)-pyridinon gegenüber DNA-Polymerase und Synthese von Di- und Trinucleotiden mit 4-Amino-2(1H)-pyridinon als Base (*Ch. Tamm*)*.
- Walliser Hans-Paul*: Zur Praxis der Hochleistungs-Gegenstromverteilung im Feinchemikalien-Separator FCS (*M. Brenner*)*.

Physikalisch-Chemisches Institut

- Bär René*: Bau eines Photoionisations-Massenspektrometers (*M. Jungen*)*.
- Haag Roland*: Stabilisierung lichtinduzierter Ladungsverschiebungen durch starr verknüpfte Donor/Akzeptor-Systeme (*J. Wirz*)*.
- Ingold Franz*: Photophysikalisches Verhalten von kovalent mit Elektronen-Donatoren und -Akzeptoren verknüpften Tris-Phenanthrolin-Rutheniumkomplexen (*J. Wirz*)*.

* = Dissertationsleiter

Klemm Urs: Beiträge zur Kenntnis der Molekül- und Elektronen-Struktur sowie der Reaktivität offenschaliger organischer Kationen (*E. Haselbach*)*.

- Markovic Zora*: Partial Coalescence and Phase Transitions in Oil Continuous Microemulsions as Studied by Kerr Effect, Viscosity, and Ultracentrifuge Measurements (*H.-F. Eicke*)*.
- Marthaler Oskar*: Emission Spectroscopy and Lifetime Measurements of Polyatomic Radical Cations (*J. P. Maier*)*.
- Stadelmann Jean-Pierre*: Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenz-Spektroskopie elektronisch angeregter Radikalkationen (*J. Vogt*)*.

Institut für Farbenchemie

Schiffer Bernhard: Synthese und photochrome Eigenschaften von Imidazolyl-vinyl-indoliumsalzen (*H. Balli*)*.

Biozentrum

Meyer Rudolf: Spezifische Lipide ermöglichen eine starke Alpha-Aktinin-Membran Wechselwirkung (*M. Burger*)*.

Universität Bern

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

- Gerber Werner H.*: Theorie des dynamischen Jahn-Teller-Effekts in Li₃ und Untersuchung von Lithium-Molekularstrahlen (*E. Schumacher*)*.
- Gisler Anton*: Die Adsorption von Aminosäuren an Grenzflächen Oxid-Wasser (*P. Schindler*)*.
- Gugger Heinrich*: Picosekunden-Relaxationskinetik lumineszierender Systeme mit intensitätsmoduliertem Laserlicht (*G. Calzaferri*)*.
- Hofmann Manfred*: Erzeugung und Trennung kleiner Metallcluster im Molekularstrahl. Stabilisierung und Spektroskopie in Tieftemperaturmatrizen (*E. Schumacher*)*.
- Jost Dietrich*: Unabhängige Ausbeuten von ^{92m}Nb in der neutroneninduzierten Kernspaltung von ²³³U, ²³⁵U und ²³⁹Pu und Probenwechsler mit Mikrocomputersteuerung für mehrere γ -Messplätze (*H. R. v. Gunten*)*.
- Kuhn Albert*: Elektrochemische Untersuchungen an Verbindungen vom 4,4'-Bipyridinium-Typ (*E. Schmidt*)*.
- Nyffeler Urs*: Mischungsprozesse im Bielersee (*P. Schindler*)*.
- Schweingruber Marc*: Der Bielersee 1973-1978: Ein Beitrag zum Problem der Modellierung chemischer Prozesse in natürlichen Gewässern (*P. Schindler*)*.
- Sörensen Jörn*: Spurenelementanalysen von Mondstaubproben durch Heizexperimente (*H. R. v. Gunten*)*.
- Tanner Martin*: Synthese und Charakterisierung von binuklearen Mixed-Valence-Komplexen (*A. Ludi*)*.

Institut für organische Chemie

- Aebersold Jean*: Synthetische Methoden zur Einführung der Vinylgruppe (*R. Scheffold*)*.
- Badertscher Ulrich*: Studien zum Aufbau der Ringe A und B von Vernolypin (*R. Scheffold*)*.
- Kronig Peter Josef*: Anionischer Polymerisation von 6,6-Dimethylfulven (*M. Neuenschwander*)*.
- Lachenmeier Andreas*: Isolierung und Totalsynthese von Citrucarotinoiden (*H. Pfander*)*.
- Leu Hans-Rudolf*: Beitrag zur Kenntnis der Bredt'schen Regel: Untersuchungen in der Bicyclo[3.2.2]non-1-en und Bicyclo[4.3.1]dec-1(9)-en-Reihe (*R. Keese*)*.
- Schurtenberger Heidi*: Untersuchungen zur Biosynthese von Crocetin in Safran (*H. Pfander*)*.
- Walther Hansjörg*: Untersuchungen an Aromaten im Massenspektrometer (*U. P. Schlunegger*)*.

Institut für Biochemie

Kuyas Cemal: Heterogeneity of human fibrinogen. Partial dependence of the $\beta\beta$ - and γ -polypeptide chain heterogeneity of differences in sialic acid content (*E.F. Lüscher**).

Medizinisch-chemisches Institut

Lüdi Hans: Reconstitution von gereinigtem Acetylcholinrezeptor in Phospholipidmembranen und Nachweis des funktionellen Einbaus mit Hilfe eines fluoreszierenden Farbstoffes (*U. Brodbeck**).

Pharmazeutisches Institut

Gerber-Taras Elisabeth: Bestimmung von 6β -Hydroxycortisol im Urin und seine Wertigkeit als in vivo Parameter der Enzyminduktion beim Menschen (*E.E. Ohnhaus**).

Université de Fribourg*Institut de Chimie Inorganique et Analytique*

Leupin Peter: «Resonanz-Raman-Spektroskopie und Komplexbildung von Cu(I)- α -Diimin-Komplexen (*C.W. Schlöpfer**).

Schaller Hubert: Etude de la Fonction des Ions Metalliques d'un Metalloenzyme, la Phosphatase Alcaline Intestinale de Veau (*A.v. Zelewsky**).

Institut de Chimie Organique

Bischofberger Pius: Symmetrische Dien-Tricarbonylisen-Komplexe – Eine vergleichende Studie (*H.-J. Hansen**).

Gaitantzis Argyrios: Gegebenheiten der Chroman- bzw. Benzodihydrofuran-Bildung aus o-Anisylalkanolen (*E. Giovannini**).

Lang Robert Werner: Allencarbonsäureester und verwandte Verbindungen – Synthese und spektroskopische Eigenschaften (*H.-J. Hansen**).

Institut de Chimie Physique

Klemm Urs: Beiträge zur Kenntnis der Molekül- und Elektronenstruktur, sowie der Reaktivität offenschaliger organischer Kationen (*E. Haselbach**).

Institut de Chimie Physiologique

Koepfel Peter: Isolierung menschlicher eosinophiler Granulozyten aus Normalblut und Vergleich ihrer Eigenschaften mit jenen der Pferdeleukozyten (*A. Jörg**).

Limat Alain: Purification et caractérisation d'un inhibiteur de protéases extrait des neutrophiles des cheval (*W. Fraefel**).

Université de Genève*Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée*

Olivier-William John: Etude du Comportement Electrochimique d'un Mélange de Trifluoroacetates de Potassium et de Sodium Fondus (*W. Haerdi**).

Stalder Charles: Etude des Electrodes Polycristallines à Base de TiO_2 Destinées à la Conversion d'Energie Solaire en Energie Chimique (*W. Haerdi**).

Département de Chimie Organique

Godel Thierry: Synthèses du (+)-Longifolene et du (+)-Sativene. Une Application Intramoléculaire de la Réaction de Mayo (*W. Oppolzer**).

Mareda Jiri: Réarrangements de Carbocations Polycycliques C_8H_8 et C_8H_8F (*Ch. Jefford**).

Siles Alvarado Samuel: Etude de la Régiochimie des Cycloadditions Intramoléculaires des N-Alcenylnitrones: Implications Mécanistiques et Préparatives (*W. Oppolzer**).

Département de Chimie Physique

Deyhimi Farzad: Etude par Effet Raman Résonnant des Centres Moléculaires du Type $(YO_2Ca)^{2+}$ dans des Cristaux de Fluorures Alcalino-Terreux (*H. Bill**).

Département de Biochimie

Chaponnier Christine: Cytoskeletal and Contractile Function of Actin in Nonmuscle Cells (*G. Gabbiani**).

Crettaz Marco: Study of the Evolution of Insulin Resistance in the Skeletal Muscle of the Genetically Obese (fa/fa) Rat: Involvement of Several Defective Sites (*B. Jeanrenaud**).

Gruenberg Jean: Transport du D-Glucose et du Glycerol chez Trypanosoma Brucei et Etudes des Interactions entre la Membrane Plasmique et des Liposomes (*J. Deshusses**).

Guelpa-Decorzant Christiane: Two Aspects of Aldosterone Regulation in the Rat: Na^+ and K^+ Levels in the Adrenal Cortex in Different States of Aldosterone Secretion and Effect of the Antimineralocorticoid: Spironolactone (*M. Valloton**).

Prentki Marc: Actin Microfilaments and Microtubules: Their Possible Involvement in the Maintenance of Cell Shape and Secretory Processes of Isolated Rat Hepatocytes (*B. Jeanrenaud**).

Salamin Albin: Etudes des Propriétés de Systeme de Transport de Phosphate Inorganique dans le Nerf Vague et les Synaptosomes du Cortex Cerebral chez le Lapin (*R.W. Straub**).

Section de Pharmacie

Bonenfant Alain: Sucres Acetyleniques Heterosubstitues (ou Porteurs du Synthone Gem-Fluoro-N-Methylanilinoethenyle Analogue d'un Aminoethynyle) et Dihalogenoenoses Précurseurs. Nouvelles Voies d'accès à des C-Nucleosides inverses d'Intérêt Biologique (*J.M.J. Tronchet**).

Martin Olivier: Nouvelles Voies d'Accès à des Analogues de C-Nucleosides: Synthèse de Sucre Porteurs du Synthone Gem-Cyano (ou Acyl)-Halogenoethenyle et Etude de leur Réactivité Face aux Mono- et Binucleophiles (*J.M.J. Tronchet**).

Nguyen-Xuan Tho: Conformations au Niveau de la Liaison $\sigma_{sp^2-sp^3}$ des Enoses à Insaturation Terminale et des Alcenes: Etudes Théoriques et Expérimentales (*J.M.J. Tronchet**).

Université de Lausanne*Institut de Chimie Minérale et Analytique*

Ducommun Yves: Etude des mécanismes d'échange d'eau sur des cations paramagnétiques divalents par RMN de l'oxygène-17 sous haute pression (*A. Merbach**).

Klein Bernard: Structures et propriétés optiques de quelques complexes d'euporium(III) (*J.-C.G. Bünzli**).

Polikar Azarya: Contribution à l'étude des diagrammes de phases des systèmes Nb-Ge et Nb-Sn (*P. Feschotte**).

Turin-Rossier Marianne: Structure, stabilité et dynamique d'adduits des chlorures de zirconium(IV) et de hafnium(IV) avec des ligands phosphorylés (*A. Merbach**).

Vuckovic Milan: Contribution à l'étude de la solvation des ions Nd(III) et Tb(III) par spectroscopie d'absorption et spectrofluorimétrie (*J.-C.G. Bünzli**).

Wessner Denis: Synthèses et caractérisation de complexes de nitrates de lanthanoides avec quelques éthers-couronnes (*J.-C.G. Bünzli**).

Yersin Jean-Robert: Contribution à l'étude de la solvation de l'ion Eu(III) par spectrofluorimétrie (*J.-C.G. Bünzli**).

Institut de Chimie Organique

Cornuz Georges: Isolement du pigment rouge de Papaver nudicaule cardinal et élucidation de sa structure: un malonylsophoroside de la pèlargonidine (*H. Wylér**).

Moret Etienne: Application des allylpotassiums à la synthèse organique (*M. Schlosser**).

Tricot Yves-Michel: Résonance magnétique nucléaire de l'oxygène-17, du deutérium et du carbone-13 dans des modèles de membrane, phases nématiques et microémulsions (*W. Niederberger**).

Ecole de Pharmacie

Bonvin Jean-François: Interactions galéniques en milieu aqueux: mesures physiques et impact thérapeutique (*J. C. Etter**).

Hoang thi Khanh Trang: Régulation humorale de l'hématopoïèse: étude in vitro sur les cellules progénitrices hématopoïétiques humaines (*N. Odartchenko**).

Institut de Biochimie

Buchmüller Yolande: Activation des macrophages murins in vitro: mécanismes et effets (*J. Mauel**).

Kühn Lukas C.: 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 d'électrochimie et radiochimie**

Debeve Paul: Analyse de traces d'oxygène par activation aux particules chargées. Application aux alliages Au-Cu faiblement alliés et à l'or de haute pureté (*P. Lerch**).

Institut de génie chimique

Parisod Charles: Thermodynamique du système NaCl-H₂O à haute température et haute pression: discussion d'un procédé de distillation surcritique (*E. Plattner**).

Université de Neuchâtel**Institut de Chimie**

Bisse Emmanuel: Immobilisation de la glucose déshydrogénase. Caractérisation et application (*D. Vonderschmitt**).

Haering Jean-Pierre: Synthèse et étude structurale de complexes mixtes de cobalt(III) avec des aminotricarboxylates optiquement actifs et différents acides aminés (*K. Bernauer**).

Jeanneret-Gris Gilbert: Complexes de nickel(II)-tétramines. Stéréochimie, réactivité, réduction énantiosélective (*K. Bernauer**).

Mischler Stéphane: Réduction asymétrique de l'acétophénone par des complexes chiraux d'hydrures d'aluminium du type LiAlH₄; étude cinétique de la stéréosélectivité (*K. Bernauer**).

Morel Daniel: Etude théorique et expérimentale de l'adsorption sur la face (111) du soufre orthorhombique (*F. Stoeckli**).

Sollberger Frédéric: Adsorption physique de quelques gaz simples par le soufre (*F. Stoeckli**).

Tran Huu Tri: Approche de la structure moléculaire du facteur VIII par différentes techniques immunologiques et biomoléculaires (*D. Vonderschmitt**).

Universität Zürich**Anorganisch-Chemisches Institut**

Bachmann Wilhelm: Der strukturgelenkte Abbau von Nickel- und Cadmium-Tetracyano-Diamin-Komplexen und deren Klathraten (*H. R. Oswald**).

Hertz Jürg: Molybdänitrid als Material für Feststoff-Elektroden (*H. R. Oswald**).

Organisch-Chemisches Institut

Dätwyler Peter: I. Die Konstitution des Spermin-Alkaloides Aphelandrin. II. Die absoluten Konfigurationen der Spermin-Alkaloide O-Methyl-Orantin und Aphelandrin (*M. Hesse**) [1979].

Dieltiker Kurt: I. Photochemie und Übergangsmetallkomplexe von Aminoazirinen. II. Zur photochemisch induzierten Isomerisierung von 4-Aroyl-isoxazolen (*H. Schmid* und *H. Heimgartner**).

Furrer Hans-Jürg: I. Konformationsanalyse von 5,6,7,8-Tetra-

hydroteroinsäure und 5,6,7,8-Tetrahydro-L-folsäure. II. Diastereomerentrennung von 5,6,7,8-Tetrahydro-L-neopterin und 5,6,7,8-Tetrahydro-L-biopterin (*M. Viscontini**) [1979].

Grütter Peter: Addition von chiralen Amido-nitrenen an prochirale Olefine (*A. S. Dreiding**).

Jenny Titus Andreas: Struktur und Reaktivität von Olefin-Eisen-carbonyl-Komplexen (*W. v. Philipsborn**).

Khalifa Esam: Ein Beitrag zur Chemie der Folsäure und Folsäurederivate (*M. Viscontini**) [1979].

Kioulidis Konstantin: Synthesen mit dem 2H-1,2,3-Triazol-System (*C. H. Eugster**).

Märki-Danzig Hana: Zur Isolierung, Strukturaufklärung und Synthese gelber Russupteridine (*C. H. Eugster**).

Märki Hans Peter: Synthesen von stereoselektiv deuterierten Carotinen (*C. H. Eugster**).

Schircks Bernhard: Neue regio-spezifische Synthese von L-Biopterin und von dessen Derivaten (*M. Viscontini**) [1979].

Biochemisches Institut

Rainer Rieder: Localization of the Binding Sites on Cytochrome c for Cytochrome c Oxidase, Cytochrome c Reductase and Cytochrome c₁ (*H. R. Bosshard**).

Institut für Molekularbiologie II

Busslinger Meinrad: Identifikation möglicher Regulationssequenzen und Studium der Evolution varianter Histogene des Seeigels (*Psammechinus Uliaris*) (*M. L. Birnstiel**).

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich**Laboratorium für anorganische Chemie**

Baumgartner Eduard: Bidentate, trans-überbrückende Diphosphinliganden und ihre Komplexe mit Zentren der Gruppe III (*L. M. Venanzi**).

Deiss Erich: Untersuchungen von Elektronenstrukturen in Übergangsmetallkomplexen (*J. Ammeter**).

Gamp Eduard: ESR-Untersuchungen über den Jahn-Teller-Effekt in oktaedrischen Kupfer(II)-Komplexen mit trigonalen dreizähligen Liganden (*J. Ammeter**).

Kägi Stephan: Bildungsmechanismus und Reaktivität eines thermisch beständigen Pt(II) Diaryl-diphosphin-Komplexes (*W. Marty**).

Rotzinger François: Mechanistische und strukturelle Untersuchungen an μ -Amido- und μ -Hydroxo-dikobalt(III)-Komplexen (*W. Marty**).

Steiner René: Stabilität, Reaktivität und Struktur von Methylquecksilberchelatkomplexen (*G. Geier**).

Vetsch Hannes: Darstellung von Sulfoxiden der Seltenen Erden bei niedriger Temperatur (*W. Schneider**).

Laboratorium für Organische Chemie

Acklin Georg Eugen: Partialsynthetische Versuche in der Limonin-Reihe (*O. Jeger**).

Alder Alex: Zur Photochemie von α - β -ungesättigten γ , δ -Epoxyestern, 5,6-Epoxy-dienen sowie 5,6-Epoxy-trienen Singulett-versus Triplettreaktivität (*O. Jeger**).

Ammann Hans-Jakob: Elektronenspektroskopische und orbitaltheoretische Untersuchung von Acetalen.

a) Spirokonjugative Wechselwirkungen in Cyclopentadienon-Acetalen;

b) Analyse konformationsbestimmender Orbitalfaktoren und ihre Anwendung auf Acetale: Der anomere Effekt (*K. Müller**).

Angst Werner: Zur Biosynthese von α - und β -Amyrin: Herstellung und enzymatische Umsetzung zweier modifizierter Substrate (*D. Arigoni**).

Denmark Scott Eric: On the Stereochemistry of the S_N'-Reaction (*A. Eschenmoser**).

Gautier Antoine: Sterischer Verlauf einiger chemischer und bio-

- chemischer Reaktionen an Substraten mit chiraler Methylgruppe (*D. Arigoni**).
- Good Peter*: 1. Untersuchung der Lage von 2-, 3- und 4-Alkylcyclohexanon in der aktiven Stelle der Leber-Alkohol-Dehydrogenase. 2. Coproporphyrinogen als physiologisch wichtiges Substrat dieses Enzyms (*H. Dutler**).
- Grossmann Peter*: Anwendung von elektrisch neutralen, nicht makrozyklischen Ionophoren in der Flüssig-Fest-Chromatographie (*W. Simon**).
- Imfeld Marquard*: Zur Kenntnis der Methylierungsprozesse in der Biosynthese von VIT. B₁₂ und von Methylcobalamin (*D. Arigoni**).
- Jaeggi Franz Josef*: Neuartige Adamantan-Isomere: Tricyclo [3.3.2.0.^{3,7}]decan, 1,7- und 1, endo-2-Trimethylenbornan (*O. Jeger**).
- Jaisli Fritz*: Ein fragmentativer Zugang zu Macroliden (*W. Keller-Schierlein**).
- Könitzer Hans*: Entwicklung und Aufbau einer benutzerorientierten spektroskopischen Datenbank (*W. Simon**).
- de Leeuw Sinne A.J.*: Mechanismus und Spezifität der Phenylalanyl-tRNA-Synthetase aus Hefe (*H. Dutler**).
- Liesner Klaus Michael*: Über den Mechanismus einer bimolekularen nukleophilen Retentionssubstitution an Cyclopropan-derivaten (*D. Seebach**).
- Lottenbach Willi*: Die Bleitetraacetat-Fragmentierung von α -Hydroxythioacetalen (*O. Jeger**).
- Mombelli Luisa Claudia*: Untersuchungen zur Biosynthese von Vitamin B₁₂ (*D. Arigoni**).
- Müller Markus*: Beitrag zum Einsatz der Curie-Punkt-Pyrolyse-Massenspektrometrie in der Analytik von Naturstoffen (*W. Simon**).
- Pfund Roland A.*: Zur basenkatalysierten Ätherbildung durch nucleophile Addition an isolierte C,C-Doppelbindungen (*C. Ganter**).
- Previdoli Felix*: Aspekte der Molekül- und Elektronenstruktur aliphatischer Enamine (*K. Müller**).
- Schmid Peter Paul*: Beitrag zur Methodik der Curie-Punkt-Pyrolyse-Massenspektrometrie und zur Kopplung Gaschromatographie-Massenspektrometrie (*W. Simon**).
- Viviani-Nauer I. Angelika*: Enantiomerelektive, elektrisch neutrale Ionencarrier in Flüssigmembranelektroden. Untersuchung ihrer Selektivität gegenüber Alkali-, Erdalkali- sowie Lipophilen, chiralen Ammoniumionen (*W. Simon**).
- Wilka Eva-Maria B.E.*: Neue chirale Lösungsmittel aus Weinsäure (*D. Seebach**).
- Wykypiel Werner*: Neue Varianten der C-C-Verknüpfung mit α -N-Carbanion-Derivaten und deren Verwendung bei der Synthese von (\pm)-Macrostomin (*D. Seebach**).
- Laboratorium für Biochemie II**
- Naeff Felix*: Über zwei Hydrolasen aus Bürstensaummembranen (*G. Semenza**).
- Nigg Erich*: Messung der Rotationsbeweglichkeit von Membranproteinen unter Verwendung einer Flash-Photolyse-Technik: Untersuchung von Protein-Protein und Lipid-Protein-Wechselwirkungen in der Membran menschlicher Erythrozyten (*R. J. Cherry**).
- Ruf Peter*: Untersuchungen über die Verwertung der 3-Desoxyglucose im Dünndarm des Hamsters (*G. Semenza**).
- Laboratorium für Biochemie III**
- Affolter Hubert*: Studies on the Kinetics and Charge Stoichiometry of Ca²⁺-Transporting Systems using Ion-Selective Electrodes (*E. Carafoli**).
- Roos Isabelle*: Studies on Ca²⁺-Efflux in Rat Liver Mitochondria (*E. Carafoli**).
- Sengupta Christine*: Malignant Hyperthermia—a biochemical study (*E. Carafoli**).
- Sigel Erwin*: Functional Studies on mitochondrial Cytochrome Oxidase in natural and reconstituted membrane systems (*E. Carafoli**).
- Technisch-Chemisches Laboratorium**
- Gapany Pascal*: Forces agissant sur des particules solides à l'interface fluide-liquide (*S. Hartland**).
- Laboratorium für Physikalische Chemie**
- Aue Walter*: Heteronukleare J-Skalierung mit Multipulssequenzen und 2D J-aufgelöste Spektroskopie (Zwei neue Methoden zur Vereinfachung von NMR Spektren in Flüssigkeiten) (*R. R. Ernst**).
- Cirelli Giorgio*: Intramolekulare Bewegung grosser Amplitude am Beispiel des 1-Hydroxyäthyl-Radikals. Eine ESR- und quantenchemische Untersuchung (*Hs. H. Günthard**).
- Dubs Martin*: Messung der homogenen und inhomogenen Linienbreite vibratorischer Übergänge matrixisolierter Moleküle mit Diodenlasern (*Hs. H. Günthard**).
- Pfeifer Peter*: Chiral Molecules—a Superselection Rule Induced by the Radiation Field (*H. Primas**).
- Rutishauser Peter*: Bildung und Reaktionen der Peroxiradikale, speziell von HO₂, in wässrigen Systemen (*Hs. H. Günthard**).
- Institut für Lebensmittelwissenschaft**
- Böhringer Ian M.*: Echanges cationiques avec des métaux lourds sur la tourbe acid (*H. Sticher**).
- Rothenbühler Erich*: Vorkommen und Bedeutung gebundener Aminosäuren in Hefe (*J. Solms**).
- Institut für Baustoffe, Werkstoffchemie und Korrosion**
- Harmati Zsolt Imre*: Vergleichende Untersuchungen über die Benetzung metallischer Werkstoffe gegenüber wässrigen Elektrolytlösungen unter besonderer Berücksichtigung des Korrosionsverhaltens (*H. Böhni**).
- Hunkeler Friedrich Josef*: Untersuchungen zum Mechanismus der Lochfrasskorrosion an Aluminium unter besonderer Berücksichtigung der Lochwachstumskinetik (*H. Böhni**).
- Institut für Molekularbiologie und Biophysik**
- Do Kim Quang*: Synthèse Asymétrique de l'Adamantylalanine. Préparation et Activité Biologique de Dérivés Pentapeptides Morphinomimétiques (*R. Schwyzer**).
- Haller Hans Rudolf*: The Application of Dynamic Light Scattering and Fluorescence Depolarization to the Determination of Macromolecular Binding Characteristics (*R. Schwyzer**).
- Schoch Peter*: Kapazitätsminimalisierung. Eine neue Methode zur Messung von Oberflächenpotentialen von künstlichen Lipidmembranen und ihre Anwendung auf Lipid/Peptid-Wechselwirkungen (*R. Schwyzer**).
- Widmer Herbert*: Sequenzanalytische Studien an C-Phycocyanin, sowie Isolierung und Charakterisierung von Phycoerythrocyanin aus Cyanobakterium Mastigocladus Laminosus (*H. Zuber**).
- Pharmazeutisches Institut**
- Bossy Jean Ernest A.G.*: Aspects de l'analyse chimique de la photodégradation des dérivés de l'hydrazone du nitro-5 furaldéhyde-2 (*X. Perlia**).
- Bentele Verena Alice*: Charakterisierung und Einsatzmöglichkeiten verschiedener Säulenmaterialien zur Gelpermeation in der Hochdruck-Flüssig-Chromatographie (*P. P. Speiser**).
- Bernbeck Hans-Stefan*: Vergleichende Untersuchung zur Gewinnung präparativer Mengen iridoide Pflanzenstoffe mit Hilfe verschiedener Isolierungsverfahren am Beispiel der Substanzen Aucubin und Catalpol (*O. Sticher**).
- Institut für Gewässerschutz und Wassertechnologie**
- Bolliger Markus Albert*: Flockungsfiltration zur Reinigung von Abwasser – Verfahrenstechnische Optimierung zur Eliminierung von Phosphor und suspendierten Stoffen (*W. Stumm**).

Angewandte Chemie / Ingenieurwesen

Heterogene Reaktionstechnik *

Am 14. November 1980 führte die Arbeitsgruppe «Chemische Reaktionstechnik» der SIA-Fachgruppe für Verfahrens- und Chemieingenieur-Technik in Basel ihre traditionelle Herbsttagung durch. In sechs Vorträgen wurden verschiedene Aspekte der heterogenen Betriebsführung chemischer Reaktoren beleuchtet. Gegenüber der homogenen oder einphasigen Reaktionstechnik bringt ein mehrphasiges System eine ganze Reihe von zusätzlichen Problemen, die bei der Reaktordimensionierung berücksichtigt werden müssen. Es sind vor allem der Stoffaustausch zwischen diesen Phasen, die Rückmischung in den einzelnen Strömen, verschiedene mikrokinetische Reaktionsgeschwindigkeiten und anderes mehr, welche den kontrollierenden Schritt für die Globalreaktion bilden können. Nur die umfassende Kenntnis des Chemieingenieurs über diese Zusammenhänge ermöglichen es ihm, die Phänomene einzeln zu studieren und eine erfolgreiche Reaktordimensionierung vorzunehmen. Der Firma *Sandoz AG* sei an dieser Stelle herzlich gedankt, dass wir den Hörsaal für die Tagung benutzen durften.

W. Richarz

* Nebst den in diesem Heft veröffentlichten Arbeiten folgen weitere Beiträge in *Chimia* 6/81 und allenfalls in nachfolgenden Ausgaben.

Entfernung von Eisen aus Bauxiten



J. Bäckert

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH,
CH-8092 Zürich



W. Richarz

chlorination reaction. Reaction temperatures strongly influence the residual iron contents probably because of the sintering of iron and the phase transition of the amorphous γ -alumina to α -alumina.

1. Einleitung

Die Entfernung von Eisen aus Bauxiten stellt ein Teilproblem eines möglichen Alternativ-Verfahrens für die Aluminiumproduktion dar.

Aluminium ist das dritthäufigste Element der Erdkruste. Dennoch entspricht die Aluminiumproduktion heute lediglich etwa dem zwölften Teil der Stahlproduktion, obwohl das leichte und äusserst korrosionsbeständige Aluminium den Werkstoff Stahl vielerorts ersetzen könnte. Der Hauptgrund für die vergleichsweise langsame Entwicklung des Aluminiummarktes ist das energieintensive und aufwendige Reinigungs- und Reduktionsverfahren. – Erst die Schmelzfluss-Elektrolyse nach *Hall-Héroult* eröffnete im Jahre 1886 den Weg zur technischen Darstellung, da mit Kohlenstoff allein die Reduktion nicht ohne weiteres möglich ist.

Der heute übliche *Bayer*-Prozess dient zur Gewinnung von reiner Tonerde (Al_2O_3) aus dem Aluminiumerz Bauxit, das je nach Herkunft ca. 40–60% Al_2O_3 , 2–30% Fe_2O_3 , 1–7% SiO_2 und 0–6% TiO_2 enthält.

Der Bauxit wird dabei nach dem Trocknen und Mahlen mit Natronlauge unter Druck bei ca. 180°C aufgeschlossen. Dann wird sedimentiert und der Rotschlamm abgetrennt. Rotschlamm enthält vor allem

Abstract

The recovery of aluminium by the chlorination of alumina containing bauxite and the subsequent electrolysis of aluminium chloride is still considered as an alternative for the conventional *Bayer*- and *Hall-Héroult*-processes. One of the main problems, the separation of the iron from the aluminum containing compounds, is still not solved satisfactorily. A method is proposed where the iron oxide is removed by selective reactions prior to the chlorination of alumina. Residual iron oxide contents as low as 0.3–0.4% were obtained by reducing iron oxide with hydrogen to iron, which is removed selectively by a consecutive

das zu entfernende Eisenoxid und Na–Al-Silikate. Anschliessend wird über längere Zeit unter Kühlung ausgerührt, wobei das Aluminiumhydroxid ausfällt. Dieses wird abfiltriert und durch Kalzination bei ca. 1200°C entsteht α -Al₂O₃, reine Tonerde. Die Natronlauge wird aufkonzentriert und zurückgeführt.

Mit dem Bayer-Prozess können nur Siliziumdioxid arme Bauxite aufbereitet werden, da Siliziumdioxid beim Aufschluss unlösliche Natrium-Aluminium-Silikate (z. B.: $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bildet, was zu Natronlaugeverlusten führt. Diese Einschränkung ist von wesentlicher Bedeutung, da viele aluminiumoxidreiche Erze beträchtliche Siliziumdioxidanteile enthalten. Verweilzeiten in der Grössenordnung von vier Tagen, Rückführung enormer Materialmengen und zum Teil hohe Prozesstemperaturen bei der Aufarbeitung bedingen grosse Anlagevolumina und einen hohen Investitions- und Energiebedarf. Für die Aufbereitung bis zum Aluminiumoxid müssen etwa 35% der Aluminiumherstellungskosten aufgewendet werden. Das reine Aluminiumoxid aus dem Bayer-Prozess wird gemäss dem Hall-Héroult-Prozess in geschmolzenem Kryolith (= Na₃AlF₆; früher natürlicher, heute künstlicher Kryolith) gelöst und bei ca. 960°C mit Kohleelektroden elektrolytisch reduziert. Wegen der dabei abbrennenden Elektroden können die Öfen nicht dicht verschlossen werden.

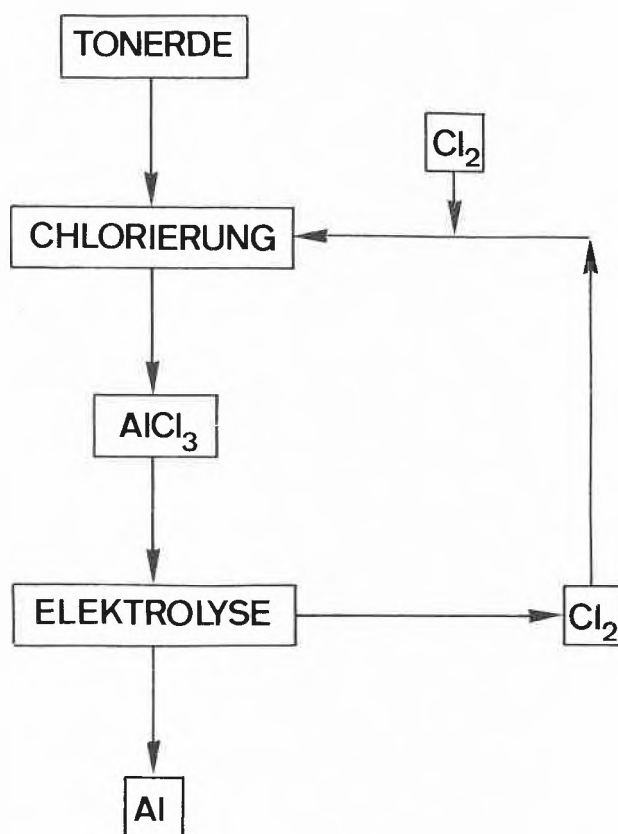


Abb. 1: Flussbild des Tonerde-Chlorierungsprozesses zur Herstellung von Aluminium (stark vereinfacht)

Hauptnachteile des Verfahrens sind:

- Aufwendiger Reinigungsprozess zur Gewinnung der Tonerde (Bayer-Verfahren).
- Pro Tonne Al sind 0,5 Tonnen hochwertiger Petrolkoks für die Elektroden notwendig.
- Die Umwelt-Belastung durch Fluorid-Emission kann nur durch teure Abluftreinigungsanlagen vermieden werden.
- Der Nutzungsgrad des elektrischen Stroms in der Elektrolyse beträgt nur ca. 40–50%.

Auf der Suche nach alternativen Verfahren zur Aluminiumherstellung kann vor allem die sogenannte Aluminiumchlorid-Route als sehr aussichtsreich bezeichnet werden. Im Gegensatz zum traditionellen Verfahren gelangt dabei anstelle des Aluminiumoxides das Aluminiumchlorid zur Elektrolyse (Abb. 1). Diese Änderung bringt folgende entscheidende Vorteile mit sich:

- Möglichkeit der Nutzung niedrigwertiger Aluminiumerze
- Die Elektrolyse ist in geschlossenen Zellen möglich
- keine fluoridhaltigen Flussmittel
- keine abbrennenden Elektroden
- ca. 30% weniger Stromverbrauch

Zur Herstellung von reinem Aluminium mit Bauxit als Ausgangsmaterial bieten sich folgende Möglichkeiten an:

Variante 1

- Selektive Chlorierung von Al₂O₃ im Bauxit zu reinem Aluminiumchlorid mit anschliessender Elektrolyse des Aluminiumchlorides. Nach dem heutigen Wissensstand ist jedoch die selektive Chlorierung von Al₂O₃ im Oxidgemisch nicht realisierbar.

Variante 2

- Vollständige Chlorierung von Bauxit und Abtrennen des ebenfalls entstandenen Eisen-, Silizium- und Titanchlorids. Nachher ebenfalls Elektrolyse des Aluminiumchlorids.

Die physikalische Abtrennung des Silizium- und Titanchlorids vom Aluminiumchlorid bereitet keine weiteren Schwierigkeiten, dagegen ist die vollständige Entfernung des Eisen(III)-Chlorids sehr problematisch, da dieses ähnliche physikalische Eigenschaften wie Aluminiumchlorid hat.

Variante 3

- vorgängige selektive Entfernung des Eisens aus dem Bauxit
- vollständige Chlorierung des vorgereinigten Bauxites mit anschliessender Abtrennung der übrigen Fremdkloride
- Elektrolyse des Aluminiumchlorids

Die selektive Entfernung des Eisens aus dem Bauxit (Variante 3) war die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit.

Die selektive Chlorierung von Eisenoxid aus dem Oxidgemisch scheidet an der schlechten Selektivität, wie von verschiedenen Autoren festgestellt wurde [1, 2]. Bessere Resultate wurden erzielt, wenn Eisenoxid zuerst mit Schwefel oder Schwefeldioxid in Pyrit (FeS) übergeführt und anschliessend chloriert wurde [3, 4]. Die Resteisenhalte und Aluminiumverluste waren jedoch verhältnismässig hoch. Bei dieser Arbeit wurde das Eisenoxid vorgängig zu elementarem Eisen reduziert, welches danach mit hoher Selektivität chloriert werden konnte.

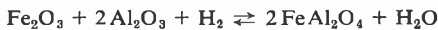
1.1. Reduktion des Eisenoxids

Als technisch wichtige Reduktionsmittel stehen elementarer Kohlenstoff, Kohlenmonoxid oder Wasserstoff zur Verfügung. Kohlenstoff hat den Nachteil, dass zur Reduktion von Eisenoxid Temperaturen von 1000 °C und mehr nötig sind, was zu starker Sinterung führt. Kohlenmonoxid reduziert das Eisenoxid bei Temperaturen unter 600 °C relativ gut. Man erreicht jedoch mit Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 600 °C und 900 °C einen besseren Reduktionsgrad, weshalb Wasserstoff als Reduktionsmittel gewählt wurde. Die Reduktion von Fe₂O₃ sowohl mit Wasserstoff als auch mit Kohlenmonoxid und Kohlenstoff wurde an natürlichen Eisenerzen in der Stahlindustrie schon verschiedentlich untersucht.

Reduktionsversuche mit H₂ an Fe₂O₃ in Bauxit sind bisher jedoch erst von Tittle [5] durchgeführt worden. Er stellte fest, dass das Eisenoxid im Bauxit sehr fein verteilt, eventuell als Einschlüsse im Aluminiumoxid, vorhanden ist.

Bei Temperaturen über 800 °C läuft die Reduktion nach Tittle in zwei Schritten ab:

Die erste Reduktionsstufe ist die Hercynit-(FeAl₂O₄)-Bildung:



In einem zweiten Schritt wird der Hercynit weiterreduziert zu metallischem Eisen und Al₂O₃:



Bei einem Reduktionsgrad von ca. 35% (entsprechend der Reduktion zu Fe²⁺) liegt das Eisen hauptsächlich als Hercynit, der einzigen identifizierbaren Fe²⁺-Verbindung, vor. Reaktion 1 läuft also vollständig ab, bevor erste Spuren von Eisen gebildet werden. Die Kinetik des langsameren Reaktionsschrittes (Reaktion 2) entspricht etwa der Reduktion von Wüstit (FeO) zu metallischem Eisen. Gray und Henderson [6] haben diese Reduktion untersucht und festgestellt, dass die Sinterung des entstehenden Eisens den Zugang von Wasserstoff zur Wüstitoberfläche behindert, was eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. Sie haben dafür eine empirische Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung der Form

$$R = \frac{t}{\alpha + \beta t} \text{ vorgeschlagen.}$$

t = Reaktionszeit

α(T), β(T) = temperaturabhängige Konstanten

Bei Reaktionsbeginn (t = 0) vereinfacht sich die Gleichung zu R = t/α; 1/α ist also die Konstante einer linearen Reaktionsgeschwindigkeit, welche man erhalten würde, wenn der Stoffaustausch jederzeit ungehindert ablaufen könnte.

β bringt den Sintereffekt und den Porositätsverlust in die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung.

1.2. Chlorierung

Die Chlorierung von Eisenoxiden verschiedener Oxidationsstufen ist für die Metallurgen von grösserer Bedeutung, da sich dabei die Möglichkeit bietet, grundsätzlich die Konkurrenz zwischen Chlorierung und Oxidation mit Sauerstoff bzw. Reduktionsvorgängen zu untersuchen. Die daraus gewonnenen Ergebnisse sowie die Kenntnis der unterschiedlichen Affinität verschiedener Metalloxide zum Chlor wurden bisher zur Herstellung von reinem TiO₂ aus Mischoxiden verwendet [7].

Begünstigt wird die selektive Chlorierung des Eisens auch durch die Tatsache, dass das Gleichgewicht der Reaktion



$$\Delta G_r^\circ (1100 \text{ K}) = -200 \text{ kJ/mol}$$

ΔG_r⁰ = freie Reaktionsenthalpie

ganz auf der Seite des FeCl₃ liegt.

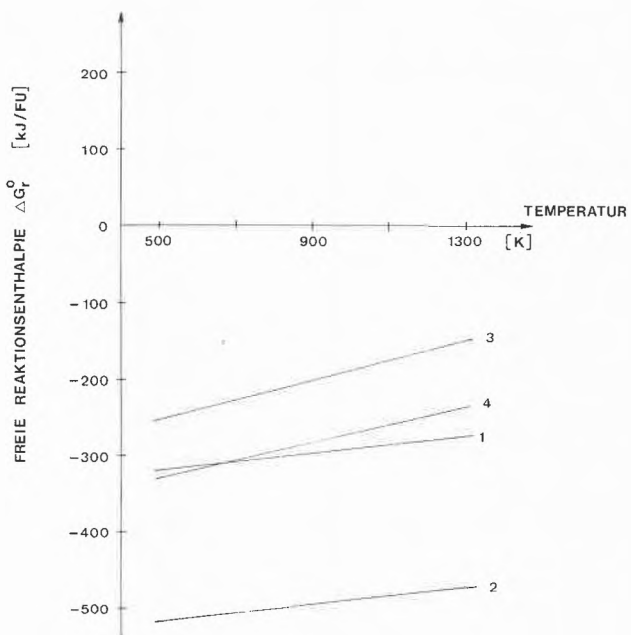


Abb. 2: Freie Reaktionsenthalpien ΔG_r⁰ der Chlorierung von Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂ und TiO₂ mit Chlor und Kohlenmonoxid. (Reaktionsgleichungen siehe Tabelle 1)

2. Thermodynamik

Abb. 2–4 (siehe auch Tabelle 1) zeigen die freien Reaktionsenthalpien der verschiedenen Chlorierungsreaktionen als Funktion der Temperatur.

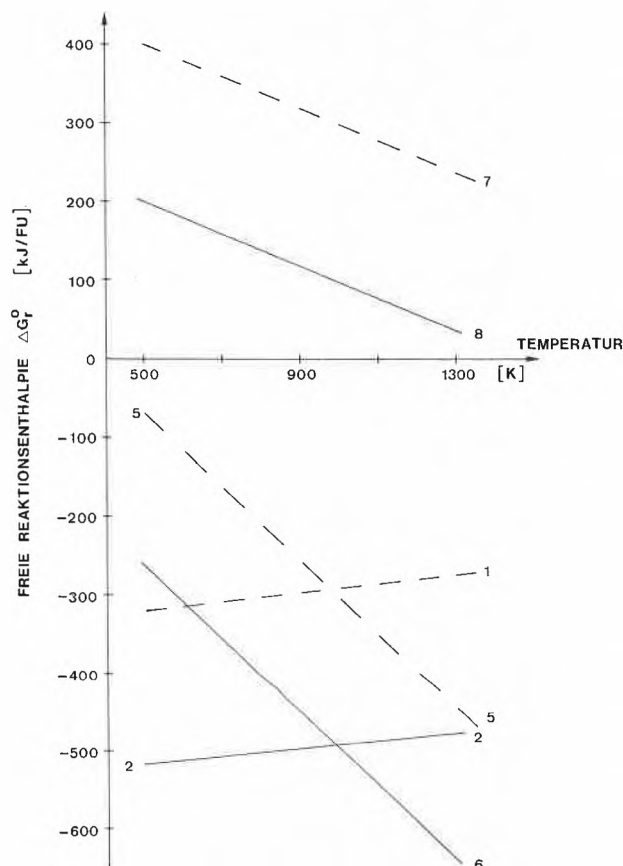


Abb. 3: Freie Reaktionsenthalpien ΔG_r° verschiedener Chlorierungsreaktionen von Al_2O_3 und Fe_2O_3 . (Reaktionsgleichungen siehe Tabelle 1)

Die Gleichgewichte der Chlorierungsreaktionen, bei denen ein Reduktionsmittel (Kohlenmonoxid oder Kohlenstoff) anwesend ist, liegen im Temperaturbereich 500–1300 K auf der Seite der Chloride. In Abwesenheit eines Reduktionsmittels sind die Chlorierungsreaktionen aus thermodynamischer Sicht hingegen nicht begünstigt. Eine Ausnahme davon bildet die Chlorierung von Wüstit.

Die thermodynamischen Kriterien, also die Lage der Reaktionsgleichgewichte, müssen im vorliegenden Fall jedoch nicht ausschlaggebend sein, da das Reaktionssystem nicht abgeschlossen ist. Die Chlorierungen werden im strömenden System durchgeführt, was zur Folge hat, dass die Reaktionsprodukte vom Reaktionsort entfernt werden. Das Reaktionsgleichgewicht stellt sich nicht ein. Wichtig sind kinetische Aspekte. Allgemein ist festgestellt worden, dass die gemessenen Aktivierungsenergien bei Chlorierungen mit Kohlenstoff als Reduktionsmittel höher sind als bei Chlorierungen mit Cl_2/CO -Gemischen [8, 9]. Falls die Chlo-

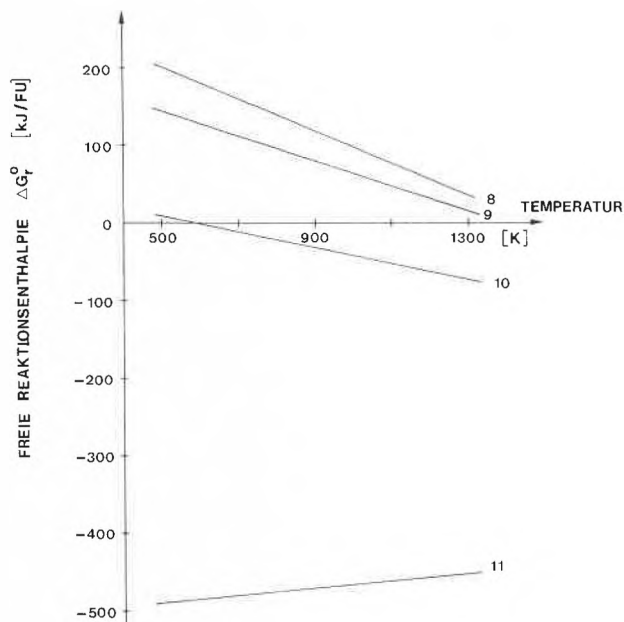


Abb. 4: Freie Reaktionsenthalpien ΔG_r° der Chlorierung von Eisen verschiedener Reaktionsstufen mit Chlor. (Reaktionsgleichungen siehe Tabelle 1)

rierungstemperatur möglichst tief gehalten werden soll, scheint daher CO besser geeignet zu sein, wogegen maximale Reaktionsgeschwindigkeiten mit Cl_2/C bei höheren Temperaturen erreicht werden.

Tabelle 1: Chlorierungsreaktionen

(1)	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) + 3 \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{AlCl}_3(\text{g}) + 3 \text{CO}_2(\text{g})$
(2)	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) + 3 \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{FeCl}_3(\text{g}) + 3 \text{CO}_2(\text{g})$
(3)	$\text{SiO}_2(\text{s}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiCl}_4(\text{g}) + 2 \text{CO}_2(\text{g})$
(4)	$\text{TiO}_2(\text{s}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{TiCl}_4(\text{g}) + 2 \text{CO}_2(\text{g})$
(5)	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) + 3 \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{AlCl}_3(\text{g}) + 3 \text{CO}(\text{g})$
(6)	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) + 3 \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{FeCl}_3(\text{g}) + 3 \text{CO}(\text{g})$
(7)	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{AlCl}_3(\text{g}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g})$
(8)	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{FeCl}_3(\text{g}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g})$
(9)	$2/3 \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{FeCl}_3(\text{g}) + 4/3 \text{O}_2(\text{g})$
(10)	$2 \text{FeO}(\text{s}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{FeCl}_3(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
(11)	$2 \text{Fe}^\circ(\text{s}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{FeCl}_3(\text{g})$

3. Praktische Versuche

3.1. Versuchsapparatur

Abb. 5 zeigt eine Skizze der Versuchsapparatur, auf welcher sowohl die Reduktion als auch die Chlorierung durchgeführt werden kann. Hauptbestandteil der Apparatur ist eine Cahn-Thermowaage mit einem Quarzfaden, an welchem die Probe auf einem Quarztiegel im Reaktionsrohr hängt; geheizt wird mittels eines Rohr-ofens. Die Temperatur wird mit einem Chromel-Alumel-Thermoelement direkt unter der Probe gemessen.

Für die Reduktion werden Gase hoher Reinheit verwendet. Zur Entfernung von Spuren von Sauerstoff und Wasser werden die Reaktionsgase über Kupfer-

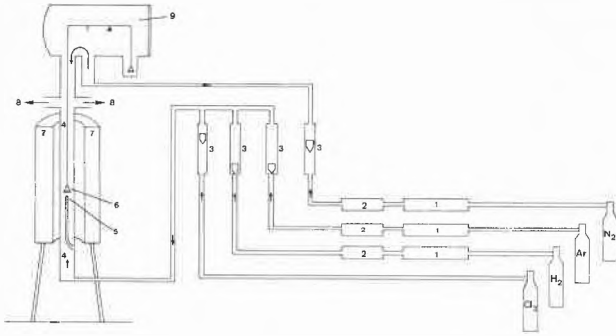


Abb. 5: Schema der Versuchsanordnung

Legende:

- 1 Kupferspäne bei 450°C
- 2 Molekularsieb in Aceton/CO₂-Kältemischung
- 3 Rotameter
- 4 Reaktionsrohr aus Quarz, ID 28 mm
- 5 Chromel-Alumel-Thermoelement
- 6 Probenhalter, mit Quarzfaden an Cahn-Waage aufgehängt
- 7 Rohrfen
- 8 Abgasleitung
- 9 Mikrowaage (Cahn RG, USA)

späne bei 450°C und durch Molekularsieb 4A im Kältebad geleitet.

Was also effektiv gemessen wird, ist der Gewichtsverlauf der Probe, anhand dessen bei genau definierter Reaktion der Umsatz und daraus wiederum die Kinetik bestimmt werden kann.

3.2. Ausgangsmaterial

Für die Versuche wurden zwei Bauxite mit relativ hohem Eisengehalt verwendet.

	Gove Bauxit		Sierra Leone Bauxit	
		calc		calc
Al ₂ O ₃	51,4%	69,4%	53,7%	76,0%
Fe ₂ O ₃	17,0%	22,9%	11,0%	15,6%
SiO ₂	2,5%		5,4%	
TiO ₂	3,0%		0,4%	
Glühverlust (1200°C)	25,9%		29,3%	

Das Aluminium liegt hauptsächlich als Al(OH)₃ (Hydrargillit oder Gibbsit) vor. Der Glühverlust entspricht vor allem dem Wasser, das bei der Umwandlung von Al(OH)₃ zu Al₂O₃ frei wird.

3.3. Kalzinieren

Beim Ausheizen des Bauxites wird aus dem Al(OH)₃ zwischen 300° und etwa 900°C erst Aktivtonerde, ein hauptsächlich amorphes Aluminiumoxidhydroxid, über etwa 1000°C α-Al₂O₃, Korund, gebildet [10]. Dieser Vorgang hat grossen Einfluss auf die Oberfläche des Bauxites. Durch das Entwässern werden neue Poren und Gitterfehlstellen gebildet, wodurch eine grosse spez. Oberfläche entsteht (Aktivtonerde) (Abb. 6). Bei hohen Temperaturen treten hingegen Sintererscheinungen auf, so dass die spez. Oberfläche wieder ab-

nimmt (Umkristallisation zu α-Al₂O₃). Das muss jedoch zum Teil in Kauf genommen werden, damit ein genügend kleiner Restwassergehalt erhalten wird. Das noch vorhandene Wasser reagiert nämlich bei der späteren Chlorierung mit Chlor zu Salzsäure, was ein Verlust an Chlor bedeutet. Man ist aber wegen des Oberflächenverlustes bei zu hohen Temperaturen auch gezwungen, die Temperatur der nachfolgenden Reaktionen möglichst tief zu halten.

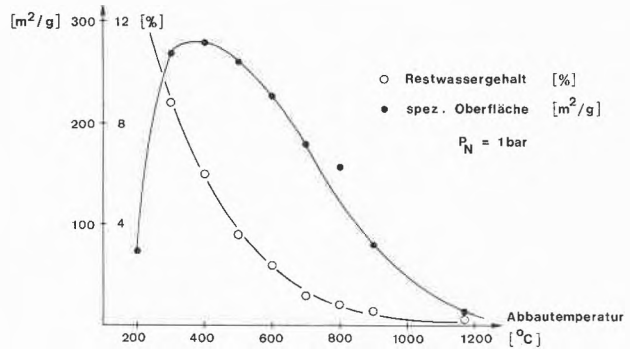


Abb. 6: Thermischer Abbau von Gove Bauxit

3.4. Reduktion

Zur Reduktion wurden Proben von ca. 60 mg rohem Bauxit eingewogen, unter Argon während 30 Minuten bei 800°C kalziniert und anschliessend auf die gewünschte Reduktionstemperatur zwischen 600°C und 900°C gebracht. Dann wurde direkt mit reinem Wasserstoff die Reduktion gestartet. Die Reduktion verlief anfänglich sehr schnell; nach ca. 5 Minuten waren schon über 70% Umsatz erreicht, wobei sich die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Temperaturen zwischen 700°C und 900°C nicht stark unterschieden (Abb. 7). Danach verlangsamt sich die Reaktion bei allen Temperaturen, jedoch ist der maximal erreichte Reduktionsgrad temperaturabhängig.

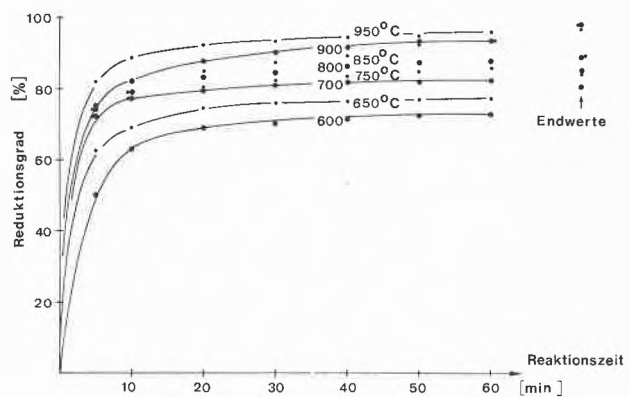


Abb. 7: Reduktion von Gove Bauxit mit Wasserstoff

3.5. Chlorierung

Aufgrund der Resultate aus den Reduktionsversuchen wurde der Bauxit vorgängig bei 900°C (resp. 800°C) kalziniert und während ca. 3 Stunden bei ebenfalls 900°C (resp. 800°C) das Eisenoxid praktisch vollständig reduziert. Dann wurde kurz mit Argon gespült und sofort Chlor zugegeben. Gestartet wurde mit einem Chlorpartialdruck von 0,25 bei einem Gesamtdruck von 1 bar (Abb. 8). Zuerst nahm das Probengewicht, vermutlich infolge $\text{FeCl}_2(1)$ -Adsorption, zu, doch dann reagierte das FeCl_2 weiter zu $\text{FeCl}_3(g)$, welches wegsublimierte, und das Probengewicht nahm wieder ab. Schon nach 3–5 Minuten wurde die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner und die Reaktion lief sehr langsam aus. Nach 10 Minuten Chlorierung wurde der Argonstrom abgestellt, so dass reine Chloratmosphäre herrschte.

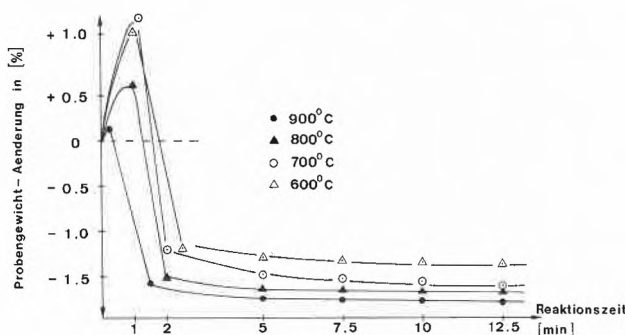


Abb. 8: Chlorierung von elementarem Eisen in Gove Bauxit mit Chlor

Die Chlorierungsversuche wurden bei Temperaturen von 600–900°C durchgeführt. Testversuche haben gezeigt, dass Al_2O_3 bis 800°C gegen reines Cl_2 praktisch inert bleibt. Bei 900°C kann eine, wenn auch sehr langsame Reaktion von Al_2O_3 mit Cl_2 festgestellt werden.

Bei der Chlorierung interessiert vor allem der Resteisengehalt im Chlorierungsrückstand, da Eisenoxid möglichst vollständig aus dem Bauxit entfernt werden soll. Der Eisen- und Aluminiumgehalt im Chlorierungsrückstand wurde fotometrisch bestimmt. Der Rückstand wurde zuerst mit KHSO_4 geschmolzen, wobei sich die Sulfate der Metalle bildeten. Diese wurden in Wasser gelöst.

Für die Aluminiumbestimmung wurde das Eisen mit Komplexon maskiert und das Al^{3+} bildete mit Xylenol-Orange einen Komplex. Das Fe^{3+} wurde durch die Rhodanid-Methode nach Rozycki mit Zugabe eines Eisenstandards bestimmt, wobei das Aluminium nicht störte.

Die Versuche haben gezeigt, dass der Resteisengehalt von der Chlorierungstemperatur abhängt.

Resteisengehalt

Gove Bauxit:

- kalziniert und reduziert bei 900°C:

chloriert bei: 600°C	2,4%	Fe_2O_3 im Chlorierungsrückstand
700°C	2,0%	
800°C	1,6%	
900°C	1,2%	

- kalziniert und reduziert bei 800°C:

Um nun den Einfluss des Sinterns bei hohen Temperaturen zu untersuchen, wurden Versuche bei Reaktionstemperaturen von max. 800°C durchgeführt. Der Resteisengehalt bei diesen Versuchen beträgt nur noch ca. 0,25%. Es bleibt also eine bessere Zugänglichkeit des Eisens erhalten, und die 3 Stunden Reduktionsdauer genügen auch bei 800°C für eine vollständige Reduktion des Eisens.

Sierra Leone Bauxit:

Dieselben Versuche wurden auch noch mit Sierra Leone Bauxit durchgeführt, welcher ca. 35% weniger Eisen als der Gove Bauxit enthält.

- kalziniert, reduziert und chloriert bei 900°C:

0,4% Fe_2O_3 in Chlorierungsrückstand

- kalziniert, reduziert und chloriert bei 800°C:

0,3% Fe_2O_3 im Chlorierungsrückstand

In welcher Form das restliche Eisen vorliegt, konnte bisher nicht bestimmt werden, da es sich nur noch um Mengen von Zehntelmilligramm handelte.

4. Diskussion

Die Messwerte des Resteisengehaltes nach der Chlorierung zeigen, dass die gewählte Methode geeignet ist, das Eisen nahezu vollständig aus dem Bauxit zu entfernen. Obwohl bei 900°C die Reduktion schneller abläuft, ist es besser, die maximale Reaktionstemperatur auf 800°C zu beschränken, wodurch eine fast doppelt so grosse spezifische Oberfläche erhalten bleibt (Abb. 6). Dies ist für die Chlorierung von grossem Vorteil und zeigt sich im Endresultat auch darin, dass wegen der verminderten Sinterung die Zugänglichkeit des Wasserstoffs zum Fe_2O_3 besser gewährleistet ist.

Nachdem die einzelnen Reaktionen untersucht sind, wird als nächstes eine kleine Wirbelschicht im Labormassstab in Betrieb genommen, um grössere Mengen zu produzieren, damit eine vollständige Analyse des Chlorierungsrückstandes durchgeführt werden kann. Anhand der Versuche in dieser Wirbelschicht sollen dann auch mögliche technische Probleme für eine wirtschaftliche Nutzung des Verfahrens aufgedeckt werden.

Prof. Dr. W. Richarz, Techn. Chem. Laboratorium ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

Zusammenfassung

Die Produktion von Aluminium durch Chlorierung von aluminiumoxidhaltigen Bauxiten und anschliessender Elektrolyse des gebildeten Aluminiumchlorids wird als Alternative zum bestehenden Bayer-Hall/Hérault-Prozess angesehen. Eines der auftretenden Probleme, die Abtrennung des Eisens von den Alu-

miniumverbindungen, ist technisch noch nicht befriedigend gelöst. Als Methode wird vorgeschlagen, das Eisenoxid aus dem Bauxit durch selektive Reaktionen vor der Chlorierung des Aluminiumoxids zu entfernen. Tiefe Resteisengehalte von 0,3 bis 0,4% wurden erhalten durch eine Reduktion des Eisenoxids mit Wasserstoff zu metallischem Eisen, das dann selektiv chloriert wird. Die Reaktionstemperaturen beeinflussen diesen Resteisengehalt stark wegen der Sinterung des Eisens und der Phasenumwandlung von amorphem Aluminiumoxid zum α -Korund.

Literaturverzeichnis

- 1 E. Foley, H. J. Gardner und M. W. Wadsley: The Aus. I. M. M. Conference, Western Australia, August 1979.
- 2 H. P. Müller: Diss. ETH-Z Nr. 5833 (1976).
- 3 C. Finke und V. de Marchi: Trans. Electrochem. Soc. 74 (1938) 469.
- 4 R. Perieres: Franz. Patent 1 495 002 15. Sept. (1967).
- 5 K. Tittle: Proc. Aust. Inst. Min. Met. 243 (Sept. 1972) 57.
- 6 N. B. Gray und J. Henderson: Research in Chemical and Extraction Metallurgy, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne (1967).
- 7 D. Neuschütz, E. Mann und O. Knacke: Erzmetall 30 (1977) 464.
- 8 D. J. Milne und L. J. Wibberley: AIME (1978) 147.
- 9 H. Geisser: Diss. ETH-Z Nr. 6428 (1979).
- 10 P. Pollak: Diss. ETH-Z Nr. 3246 (1962).

Kinetics of Wastewater Nitrification in a Biological Fluidized Bed



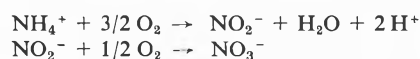
I. J. Dunn (picture), H. Tanaka, S. Uzman
Chemical Engineering Laboratory (TCL), ETH,
CH-8092 Zürich

Abstract

Nitrification, the oxidation of ammonium ion to nitrite and nitrate, was performed with high volumetric rates in a biofilm fluidized sand bed reactor. The nitrification rates were proportional to the rate of oxygen supply, and were 50–100 times greater than possible in an activated sludge treatment plant. Oxygen limitation was shown to result in increased nitrite production for both batch and continuous operation. A differential diffusion-reaction model was employed to simulate the biofilm process. The experimental evidence showed that the nitrite-nitrate rate step is strongly decreased due to oxygen limitation. Simulations helped to show that this is due to a nonuniform distribution of the two organisms in the film.

Ammonium salts are present in all domestic and in many industrial wastewaters. Concentrations normally range between 15 and 300 mg/l expressed as nitrogen in NH_4^+ form. Various forms of aquatic life show toxicity effects to NH_4^+ below 1 mg/l. Bacteria will oxidize ammonium ion to nitrite and further to nitrate. If this process, known as nitrification, takes place in the water, oxygen depletion will result amounting to 4.6 mg O_2 /mg N- NH_4 . Since the solubility of oxygen

is only 7–8 mg/l this means that if no further aeration occurred then the oxidation of less than 2 mg/l NH_4^+ would reduce the dissolved oxygen concentration to zero. On account of its toxicity and its biological oxygen demand it is desirable to remove NH_4^+ from wastewaters. It is generally agreed that biological methods are the best for wastewaters having ammonium-ion concentrations below a few hundred mg/l. Nitrification takes place to a certain extent in all activated sludge wastewater treatment plants, but normally to a very small degree unless special provisions are made. The nitrification reaction stoichiometry is,



Two different autotrophic bacteria, both of which grow very slowly and have low biomass yields, are responsible for catalyzing the two step process. The low growth rates are the reason that these organisms are found only in treatment plants which are operated with sludge residence times of over 10 days, and correspondingly low load conditions. It would therefore be convenient to separate the carbon oxidation in the normal activated sludge from the nitrification.

Since nitrifying bacteria grow slowly it is desirable to retain them within the reactor. This is possible by allowing them to grow naturally on surfaces in a biofilm form. Sufficient surface area in the reactor will provide the necessary biomass for the nitrification process. An arrangement which is similar to the packed and fluidized catalytic reactors in the petrochemical industry can be used. Fluidized beds have an obvious advantage with respect to plugging. A recent symposium was devoted to the subject of biological fluidized beds for wastewater treatment [1]. The important characteristics of biofilm reactors can be given as follows:

- 1) Many different micro-organisms will attach and grow on many different surfaces.

- 2) The surface area per unit volume can be chosen to match the required activity by the choice of suitable particle size.
- 3) Liquid flow rates can be chosen independent of the microorganism's growth rate.
- 4) Oxygen-free zones can be created to promote anaerobic or anoxic regions in the biofilm interior or elsewhere in the reactor.
- 5) Biofilm thicknesses can be controlled by the choice of solid carrier and by continual removal and cleaning of solid.

A laboratory reactor consisting of a fluidized sand bed and separate oxygenation tank has been used to learn more about biological fluidized beds, to establish the reaction kinetics of nitrification and to investigate the diffusional influences in a biofilm system. Fig. 1 shows the schematic arrangement of the equipment, consisting reactor bed (0.8 lt), stirred and sparged oxygenation tank, and liquid recycle pump system. The instrumentation consisted of pH control titrator, dissolved oxygen electrodes (D.O.), as well as off line ion selective electrodes and microrespirometer (not shown). Quarz sand of 0.3 mm mean size was used for the fluidized bed. A synthetic wastewater consisting of ammonium, bicarbonate salts and trace components was fed. Other details are reported elsewhere [2].

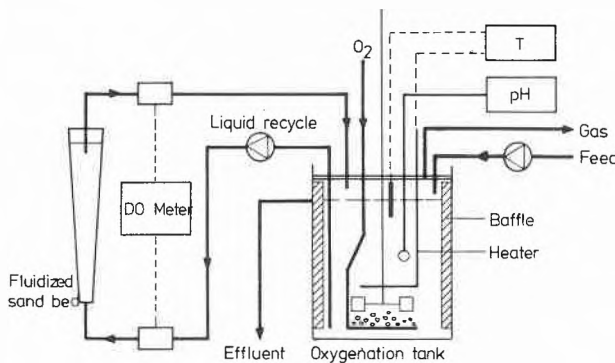


Fig. 1: Schematic drawing of fluidized bed nitrification reactor with oxygenator and recycle loop.

The recycle loop nature of the reactor lends itself to kinetic studies and can be operated in either differential, or integral manner, both batch wise and continuous. The dependency of the reactor on the liquid recycle flowrate (L) for its oxygen and the dependency of the liquid phase on the gas liquid transfer coefficient, is summarized in Fig. 2. Here the results of a calculation are presented in which a continuous feed rate (F) of 100 mg NH₄⁺/lt is assumed to be completely oxidized for two situations, either using air or pure oxygen. The figure shows the recycle ratio L/F which is required for a given k_La value when using both air and pure oxygen.

Fig. 3 and 4 show batch concentration time profiles in which air and oxygen were used, respectively. In Fig. 3

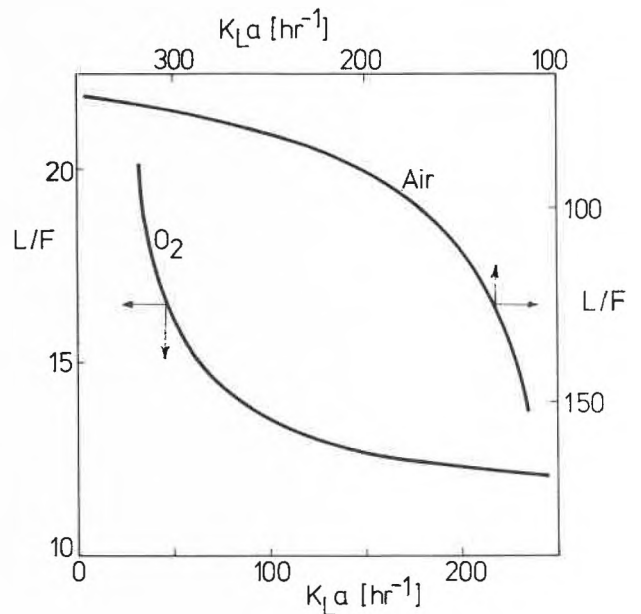


Fig. 2: Relationship between required recycle rate (L/F) and oxygen transfer coefficient (k_La) for air and pure oxygen systems.

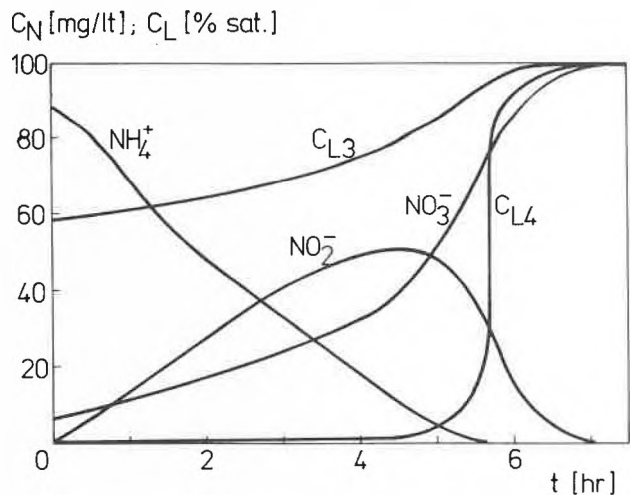


Fig. 3: Batch nitrification experiment with air showing the effects of oxygen limitation.

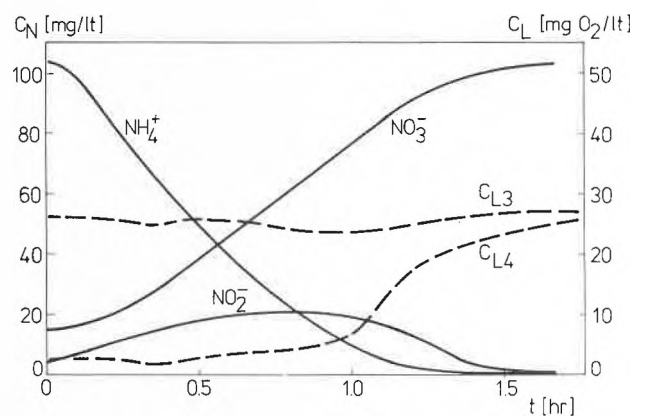


Fig. 4: Batch nitrification experiment with pure oxygen showing absence of oxygen limitation effects.

the dissolved oxygen in the reactor outlet (C_{L4}) remains very low until NH_4 is almost exhausted. At this point the slope of the NO_3 curve suddenly increases. In comparison when using pure oxygen the dissolved oxygen in the reactor remains high and the reaction is finished almost five times faster. It is clear from these results that the process in Fig. 3 was oxygen transfer limited. An interesting effect of oxygen limitation is the higher resulting NO_2^- concentrations, as seen in the figures.

Fig. 5 shows the results of continuous experiments in which 100 mg NH_4/lt was fed to the recycle loop at

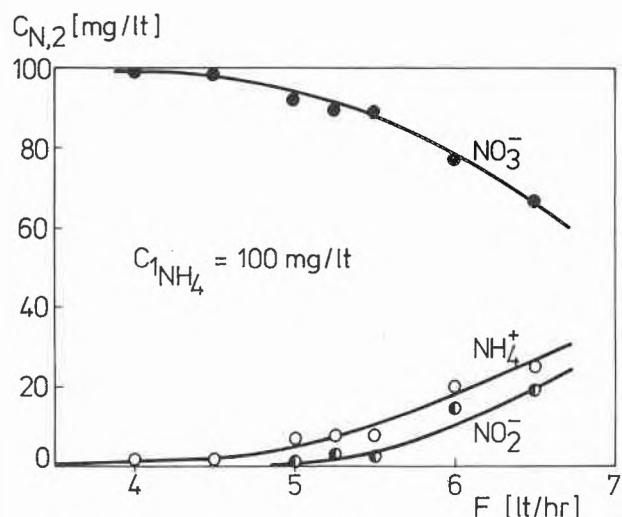


Fig. 5: Outlet concentrations as a function of feed flow rate during continuous steady-state operation.

Conditions: $C_1 = 100 \text{ mg N/lt}$; $L = 1.2 \text{ lt/min}$; $C_{L4} = \text{excess}$; $V_R = 0.8 \text{ lt}$.

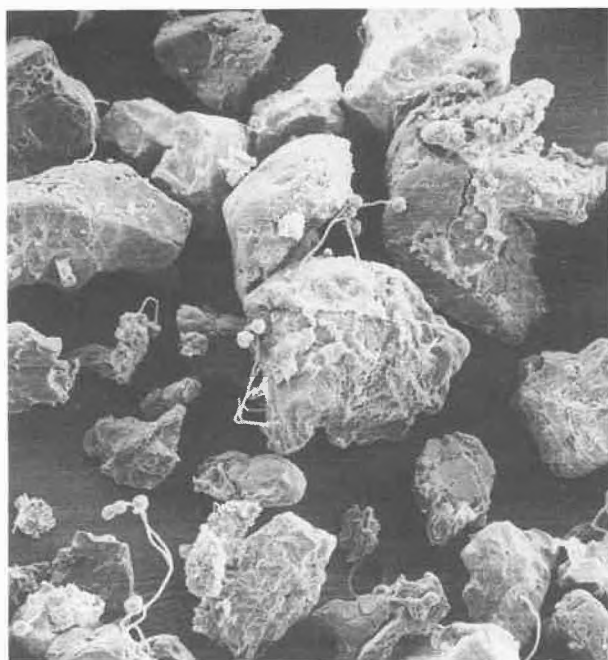


Fig. 6: Scanning electron microscope photo of microbial film on sand (sand particle $\approx 0.25 \text{ mm}$).

flow rate F . At flow rates higher than about 5 lt/hr the residence time in the entire 4 lt system was too short for complete oxidation. Table 1 summarizes the reaction rate characteristics of the fluidized bed, based on bed volume, sand surface area, and biomass. The oxidation rate of over 400 $\text{g/m}^3 \text{ h}$ is higher than the values obtained in an activated sludge system by a factor of 50 to 100.

Table 1: Typical reactor conditions.

Overall specific reaction rates:

Substrate	Volume Basis [$\text{g/m}^3 \text{ hr}$]	Area Basis [$\text{g/m}^2 \text{ hr}$]	Biomass Basis [g/kg hr]
$\text{NH}_4^+ \text{-N}$	411	0.143	41.1
$\text{NO}_2^- \text{-N}$	250	0.087	25
O_2	1720	0.60	172

Fluidized bed conditions:

Specific sand surface area per reactor volume = 2,880 m^2/m^3
 Sand concentration in reactor (fully fluidized) = 236 kg/m^3
 Biomass concentration in reactor (fully fluidized) = 10 kg/m^3

A scanning electron microscope photo of the nitrifying bacteria on sand particles is shown in Fig. 6.

The reaction kinetics of first and second rate steps were described well by a double Michaelis-Menten equation of the form,

$$r_N = v_m \left(\frac{N}{K_N + N} \right) \left(\frac{O}{K_O + N} \right)$$

where N refers to NH_4^+ and NO_2^- for the first and second step, respectively. The form saturation constants were determined in microrespirometer experiments for attached and sand-free organisms. The values are shown in Table 2.

Table 2: Experimental saturation constants

Quantity	Values [mg/lt]	Conditions
K_0^I	0.5	Sand-free organisms, respirometer
	0.75	Attached organisms, respirometer
K_0^{II}	0.29	Sand-free organisms, respirometer
	0.68	Attached organisms, respirometer
K_{NH_4}	4.5	Attached organisms, batch reactor
	0.65	Sand-free organisms, batch reactor
K_{NO_2}	2.8	Attached organisms, batch reactor
	1.44	Sand-free organisms, batch reactor

Insight into the diffusion-reaction phenomena which occurs within the microbial film can be obtained by describing the behavior of each component by a diffusion equation of the form,

$$\frac{dC}{dt} = D_s \frac{d^2C}{dZ^2} + r_C$$

For a first order reaction, $r = -kC$ it can be shown that the controlling dimensionless parameter is kL^2/D where L is the film thickness and D is the diffusivity of the particular component in the film. The value of this

parameter will determine the concentration profile within the film. The present problem is somewhat more complex because of the relatively complex kinetics. It has been solved by finite differencing the 4 partial differential equations and solving the time dependent equations by simulation programming techniques. The kinetic parameters used were taken from experiments, and the diffusivities are those for water. In Fig. 7 the results are shown for the case of dissolved oxygen equal to the air saturation value. The oxygen profile within the film is seen to fall to zero within 0.2 mm.

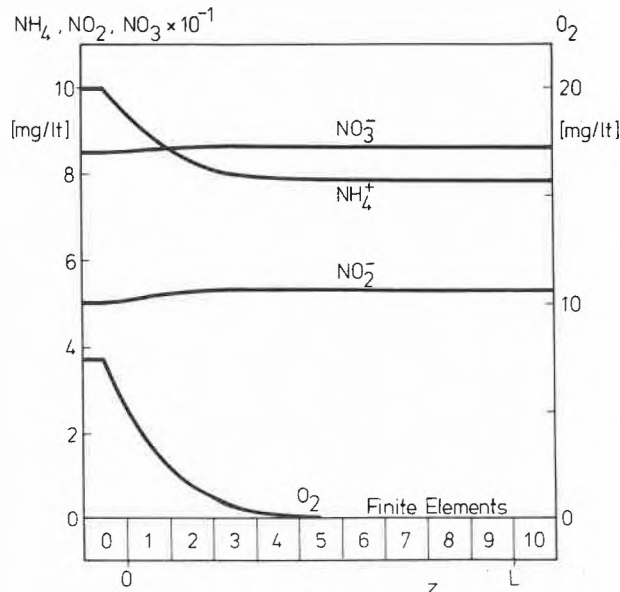


Fig. 7: Concentration profiles inside the microbial film as calculated from simulations.

Using a value of dissolved oxygen 4 times higher results in oxygen profiles which fall to zero at about 0.5 mm. Although such calculations involve considerable simplification and estimations, it is possible to obtain at least a qualitative understanding of the biofilm process. One aspect that came to light was that the NO_2^- levels were not affected by bulk oxygen concentrations. The only reasonable explanation was that perhaps the organisms responsible for the first step are located in the outside of the film. Subsequent experiments indicated this to be indeed the case. Apparently the available oxygen is used for the first step and relatively little remains available for the $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ reaction. Work is continuing to elucidate the effects on the microbial film when rapidly growing carbon oxidizing organisms grow in the same reactor.

The present work has demonstrated the potential of biological fluidized beds, particularly in relation to their use with slow growing organisms. For large scale aerobic processes, oxygen supply is shown to be a potential problem. Its solution may lie in the use of three phase beds in which the oxygen transfer rate by direct aeration is matched to the oxygen uptake activity of the bed.

Oxygen transfer coefficients in 3 phase beds are known to be dependent on particle density, particle size, and gassing rate. The oxygen uptake rate is determined by the biofilm area and thus depends primarily on the particle size.

Biofilm reactors would appear to be ideally suited to anaerobic processes which involve slow growing organisms not requiring oxygen. A fluidized bed of high specific surface area might be even applied to the anaerobic treatment of relatively low strength carbon-containing wastes.

Acknowledgement

The authors are grateful to Dr. M. Müller of the Institut für Zellbiologie, ETH-Zürich for making the SEM photos.

PD Dr. I. J. Dunn, H. Tanaka, S. Uzmann, Chemical Engineering Laboratory (TCL), ETH, CH-8092 Zürich.

Zusammenfassung

Die Nitrifikation, d.h. die Oxidation von Ammoniak zu Nitrit und Nitrat, wurde in einem Biofilm-Sandfliessbettreaktor mit hohen Geschwindigkeiten pro Volumeneinheit durchgeführt. Die Nitrifikationsgeschwindigkeit war proportional zur Sauerstoffzufuhr und 50–100 mal grösser als diejenige in einer Belebtschlammanlage. Die Sauerstofflimitierung mit Batch- und kontinuierlichem Betrieb brachte eine erhöhte Nitritproduktion. Der Biofilmprozess wurde mit Hilfe eines differentiellen Diffusions-Reaktions-Modelles simuliert. Die theoretischen und experimentellen Resultate weisen auf eine uneinheitliche Verteilung der beiden Organismen im Biofilm.

References

- 1 Symposium "Biological Fluidized Bed Treatment of Water and Wastewater", Manchester, England, 1980.
- 2 H. Tanaka, S. Uzman and I. J. Dunn: "Kinetics of Nitrification Using a Fluidized Sand Bed Reactor with Attached Growth", Biotechnol. Bioeng. (in press).

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neues Mitglied

Stählin Roland, Dr. sc. techn. ETH, Geismattstr. 5, 6004 Luzern
Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten

Chronik



**Prof. Dr. Edgar Heilbronner
zum 60. Geburtstag**

Am 13. Mai 1981 beging Dr. *Edgar Heilbronner*, Professor für physikalische Chemie an der Universität Basel, seinen sechzigsten Geburtstag. Geboren in München, besuchte er in dieser Stadt die Primarschule und die ersten Klassen des Gymnasiums.

Um dem unmenschlichen Nazi-Regime zu entgehen, wechselte er schon 1935 in die Schweiz über, die seine Wahlheimat wurde. Vier Jahre später bestand er am Collège de Genève die Maturität und studierte darauf Chemie an der ETH in Zürich. Nachdem er 1944 das Diplom eines Ingenieur-Chemikers erworben hatte, begann er eine Doktorarbeit am Laboratorium für Organische Chemie der ETH unter der Leitung von Prof. *L. Ruzicka* und *Pl. A. Plattner*. Diese Arbeit wurde 1947 durch einen Unfall unterbrochen. Die Promotion zum Doktor der Technischen Wissenschaften erfolgte 1949 mit einer Dissertation «Spektroskopische Untersuchungen an Azulenen». Es schloss sich ein zweijähriger Aufenthalt bei Prof. *L. Pauling* am CALTEC in Pasadena an. Nach Zürich zurückgekehrt, wirkte Dr. Heilbronner bis 1968 am Laboratorium für Organische Chemie der ETH, wobei seine erfolgreiche Forschungstätigkeit sich in seiner steilen akademischen Laufbahn widerspiegelt: 1955 habilitierte er sich mit einer Schrift «Beiträge zur MO-Theorie organischer Molekeln», 1959 erhielt er ein Extraordinariat, und 1964 folgte ein persönliches Ordinariat für theoretische organische Chemie. Berufungen an Hochschulen im Ausland lehnte er ab. Erst der Aufforderung, den seit mehreren Jahren verwaisten Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Universität Basel zu übernehmen, leistete er Folge.

Der Arbeitsbereich von Edgar Heilbronner liegt in jener breiten Zone der Chemie, wo sich theoretische, physikalische und organische Chemie begegnen. Der Ausgangspunkt seiner Forschung war der Kohlenwasserstoff Azulen, dessen blaue Farbe im scharfen Gegensatz zur Farblosigkeit des isomeren Naphthalins steht. Dieser Unterschied konnte nicht mit den damals üblichen klassischen Elektronen-Theorien erklärt werden, liess sich aber zwanglos mittels quantenchemischer Modelle deuten. Eines der einfachsten solcher Modelle, das auf dem Konzept von Ein-elektronen-Funktionen, den Molekularen Orbitalen (MO's), basiert, ist das von *E. Hückel* vorgeschlagene Verfahren (HMO-Modell). Heilbronner hat in den Nachkriegsjahren wesentlich zur Anwendung des HMO-Modells auf ungesättigte organische Verbindungen (π -Elektronen-Systeme) beigetragen. Auch später, als er sich quantenmechanisch besser fundierten Verfahren zuwandte, ist sein Interesse am einfachen HMO-Modell nie völlig erloschen, wofür das 1970 in Zusammenarbeit mit Prof. *H. Bock* erschienene dreibändige Werk «Das HMO-Modell und seine Anwendung» Zeugnis ablegt.

Nach seiner Übersiedlung von Zürich nach Basel im Jahre 1968 stand die vor kurzem von *K. Siegbahn* und *D. Turner* entwickelte Photoelektronen-Spektroskopie im Vordergrund. Mit dem ihm eigenen wissenschaftlichen Instinkt erkannte Prof. Heilbronner die Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode, welche erlaubt, die Energien der MO's «experimentell zu erfassen». In der Folge entstand eine lange Reihe von grundlegenden Arbeiten an ganzen Klassen von organischen Molekeln. Sie verschaffte dem Institut einen internationalen Ruf, wobei auch die didaktischen Fähigkeiten Heilbronners deutlich zur Geltung kamen. Der grosse Verdienst des Jubilars besteht in seiner Mittlerrolle zwischen Theorie und Experiment. Er verstand es, unter geschickter Umgehung der «Mathematik-Barriere», dem präparativ tätigen Organiker schwierige Begriffe der Quantenchemie zugänglich zu machen.

Zahlreich sind die Ehrungen, mit denen Professor Heilbronner ausgezeichnet worden ist. An dieser Stelle seien nur einige zitiert: Werner-Medaille und Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (1954); George Fisher Baker Lectureship, Cornell University, Ithaca, N. Y. (1972); August Wilhelm von Hoffmann-Gedenkmünze der Deutschen Chemischen Gesellschaft (1974); Honorary Science Degree of the University of Durham, England (1974) und Marcel Benoist-Preis (1978). Das Bild von Edgar Heilbronner wäre unvollständig, sähe man in ihm nur den hervorragenden Forscher und den ausgezeichneten Lehrer, ohne seinen Sinn für Humor und vor allem seine stete Hilfsbereitschaft und menschliche Wärme zu erwähnen, welche jenen zuteil wurden, die mit ihm in Kontakt gekommen sind. Der Schreibende reiht sich in die lange Liste von Schülern, Kollegen und Freunden des Jubilars ein, die ihm weiterhin viel Erfolg in der Forschung bei guter Gesundheit wünschen.

Fabian Gerson

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 21. Mai 1981: Prof. Dr. *B. Wenkert* (University of California, San Diego/USA), Novel, Zero-Valent Nickel-Mediated Organic Reactions. (Um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Institutes für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel.) – 11. Juni 1981: Prof. Dr. *M. Seefelder* (BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/BRD), Der Indigo in Kultur, Wissen-

schaft und Technik. (Um 16.45 Uhr im Auditorium ROCHE, Grenzacherstrasse.) – 18. Juni 1981: Prof. Dr. K. Schaffner (Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mühlheim a. d. Ruhr 1/BRD), Synthese polycyclopentanoider Naturstoffe aus photochemisch hergestellten Syntonen. (Um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Institutes für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel.)

Berner Chemische Gesellschaft. 3. Juni 1981: Prof. Dr. Ch. Schlatter (Institut für Toxikologie, 8603 Schwerzenbach), Auslösung von Krebs durch Chemikalien (16.45 Uhr). – 10. Juni 1981: Prof. Dr. P. T. Kissinger (Dept. of Chemistry, Purdue University, West Lafayette, Indiana/USA), Liquid Chromatography with Electrochemical Detection: Some Recent Developments. (Jeweils um 16.30 Uhr im Mittleren Hörsaal Nr. 16 der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, 3012 Bern.)

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 27. Mai 1981: Dr. A. Bossi (Departement of Health, Education and Welfare, Bethesda/USA), Chemical and biochemical studies of selected natural products. – 10. Juni 1981: Prof. Dr. P. Le Goff (Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy/France), Faut-il économiser l'énergie, les francs ou les devises? Optimisations énergétique et économique comparées des procédés industriels. (Jeweils um 17.15 Uhr im Auditoire C, Collège propédeutique, Université de Lausanne-Dorigny.)

Chemische Gesellschaft Zürich. 20. Mai 1981: Prof. Dr. O. Sinaoglu (Sterling Chemistry Laboratory, Yale University, New Haven, Conn./USA), Adsorption of Carcinogens from Water, HPLC, Protein Shapes, and Physical Organic Solvent Effects: New Applications of the Solvophobic Theory. – 27. Mai 1981: Prof. Dr. O. Kraetz (Deutsches Museum, München), Die Chemie auf den Jahrmärkten des 18. Jahrhunderts. (Jeweils um 17.15 Uhr im Raum 34 G 48 an der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich.)

Buchbesprechungen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. U – Uranium. Suppl. Vol. E2. By Kenneth W. Bagnall and Fritz Baumgärtner. 1980. 56 ills., 42 tab., XII + 266 pages. Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Gebunden DM 611,-.

In Fortführung der Besprechung der Koordinationsverbindungen befasst sich der vorliegende Band zunächst mit solvatfreien Komplexen mit «nicht neutralen» d.h. geladenen Liganden. Anschließend folgt die Besprechung der organometallischen Verbindungen, unter denen die Cyclopentadienyl-Verbindungen und die Cyclotetraenkomplexe die grösste Bedeutung haben. Gesamthaft ist man mit der in den Bänden E1 und E2 gewählten Aufteilung der Verbindungen nicht restlos glücklich. Zwar kann man sich mit der Wahl des Liganden als Ordnungsprinzip (wobei die Oxydationszahl des Urans zurücktritt) abfinden. Ziemlich ungewöhnlich und verwirrend ist der Umstand, dass z.B. das Hydroxychinolat $\text{UO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ in Band E1 unter «Complexes with Neutral Donor Ligands» aufgeführt ist, während $\text{UO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (richtigerweise!) im Band E2 zusammen mit den anderen Hydroxychinolaten erwähnt wird.

Paul Schindler

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

Ausland

DECHEMA-Jahrestagung 1981

Die Dechema-Jahrestagung 1981 findet vom 14. bis 15. Mai 1981 in Frankfurt am Main in den Räumen des Canadian Pacific Plaza Hotels und im Dechema-Haus statt. Rund 1000 Fachkollegen aus der Chemischen Industrie, dem Chemischen Apparate-, Maschinen- und Anlagenbau und aus der Wissenschaft werden erwartet.

Die zwei Plenarvorträge am 14. 5., vormittags, behandeln die Themen:

- Die biologische Uhr im Menschen (R. Wever, Andechs) und
- Schwimmende Produktionsanlagen für die Rohstoffgewinnung im Meer (H. Amann, Hannover)

Die 7 Vortragsreihen am 14. 5., nachmittags, und am 15. 5., ganztägig, beschäftigen sich mit den folgenden Hauptthemen:

- Neue Maschinen, Apparate und Anlagen
- Werkstoffe und Konstruktion: Kompensatoren
- Technische Chemie
- Biotechnologie – Neue Trends, Biotechnologie Prozesse, Aufarbeitung von Bioprodukten
- Prozessleittechnik
- Umweltfreundliche Verfahren in der Chemie
- Sicherheit: Staubexplosionen

Die Teilnehmergebühren betragen für Mitglieder in industrieller Stellung DM 200,- (für Nichtmitglieder DM 240,-) und für Mitglieder in nichtindustrieller Stellung DM 80,- (für Nichtmitglieder DM 120,-). Die Tageskarte kostet DM 150,-.

Anmeldeschluss ist am 6. Mai 1981.

Das vollständige Programm ist erhältlich durch die DECHEMA, Abt. Tagungen, Postfach 970146, D-6000 Frankfurt am Main 97, oder telefonisch unter den Durchwahlen 0611/7564-241, 242 und 243.

des Handbuchs, 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 Transuranen das Rennen noch offener ist.

H. Güdel

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie

Herausgegeben von E. Bartholomé, E. Bieckert, H. Hellmann, H. Ley†, W. M. Weigert† und E. Weise. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/New York 1979, 4., neubearbeitete und erweiterte Auflage.

Band 17: Milchsäure bis Petrolkoks, 733 Seiten mit 250 Abb. und 236 Tabellen. Preis DM 475,-.

Band 18: Petrolsulfonate bis Plutonium, 738 Seiten, 216 Abb. und 147 Tabellen. Preis DM 475,-.

Seit dem Erscheinen der 3. Auflage sind ca. 2 Jahrzehnte vergangen, in denen die technische Chemie gewaltige Fortschritte gemacht hat. Veränderte Rohstoff- und Energielage, Marktsituation, Zwang zur Rationalisierung, Erfordernisse der Ökologie und Sicherheit am Arbeitsplatz führten zu neuen Produkten und verbesserten Verfahrens- und Arbeitstechniken, welche eine Neuauflage des «Ullmanns» notwendig machten. Die Gliederung des Stoffes wurde gestrafft und übersichtlicher gestaltet sowie historischer Ballast abgeworfen. Sie erfolgt im wesentlichen nach den folgenden Kriterien: Eigenschaften, Vorkommen, Rohstoffe, Herstellung, Qualität, Lagerung, Versand, Verwendung,

Abwasser, Abgase, Toxikologie, wirtschaftliche Probleme sowie Literatur- und Patentregister. Besondere Beachtung finden Umweltbelastung, Betriebs- und Produktesicherheit.

Im Band 17 sind die folgenden Arbeitsgebiete besonders ausführlich gehalten oder erwähnenswert: Molekularsiebe als Adsorptionsmittel, Katalysatoren und Ionenaustauscher, deren ausführliche Anwendungsmöglichkeiten unter Stichworten wie Adsorption, Erdölverarbeitung und Waschmittel aufzufinden sind. Ihre besondere Bedeutung als Phosphatersatz in Waschmitteln und im Zusammenhang mit der Eutrophierung der Gewässer dürfte in einem nachfolgenden Band besprochen werden. Es folgen Themen wie Molybdän, seine Legierungen und Verbindungen (27 S.); Motorkraftstoffe und Additive (20 S.); Naphthalin und Derivate (49 S.); Narkosemittel; Natrium, seine Legierungen und Verbindungen (89 S.); Nickel, Legierungen und Verbindungen (63 S.); Aliphatische, aromatische Nitrile (15 S.); Nitro- und Nitrosoverbindungen einschliesslich Nitrocellulose (73 S.); Ölsande und Ölschiefer (27 S.); Optische Aufheller und Fluoreszenzfarbstoffe (14 S.); Oxidation in Flüssig- und Gasphase sowie deren Kinetik, Katalyse und Verfahrenstechnik (31 S.); Oxidkeramik; Zellstoff mit Aufschlussverfahren, mechanischer Holzstoff und Altpapier als Papier- und Faserrohstoffe sowie die Verwendung von Papier (104 S.); Organische und anorganische Peroxide und Peroxydsäuren (67 S.).

Band 18 beinhaltet unter anderem: Pflanzenschutzmittel und deren Toxikologie (37 S.); Pharmaka unter Berücksichtigung folgender Themen: Analeptika, Antiepileptika, Kontrazeptiva, Muskelrelaxantien, Ophthalmika, Parasympaticomimetika, Psychopharmaka, Pharmaka zur Beeinflussung der Verdauungsorgane und des Stoffwechsels sowie pharmazeutische Technik, Wirkungsweise, gesetzliche Regelungen im Zusammenhang mit Herstellung und Qualitätskontrolle, Erfassung von Risiken und der Haftung von Arzneimittelschäden und schliesslich vorklinische und klinische Prüfung (134 S.). Die übrigen Pharmaka findet der Leser unter spezifischen Stichworten und in andern Bänden. Es folgen die Stichworte: Phenol, seine Derivate und Phenolharze (80 S.); Phenothiazine (9 S.); Phosgen; Phosphor, dessen anorganische und organische Verbindungen (115 S.); Photographie (101 S.); Phthalocyanine (19 S.); Phthalsäure und Derivate (23 S.); Anorganische, organische Pigmente und deren Füllstoffe (150 S.); Platinmetalle und Verbindungen (31 S.).

Der Ullmann ist für Chemiker und Ingenieure ein wichtiges Nachschlagewerk. Die Bände präsentieren sich dem Leser in gepflegter und übersichtlicher Aufmachung. Die Literaturangaben beschränken sich im allgemeinen auf die letzten 2-3 Jahrzehnte, wobei die aktuellsten Quellen berücksichtigt werden. *H. Kühne*

Biochemie – Eine Einführung

Von *Klaus Dose*. 256 Abb., 26 Tab., XIII + 308 Seiten. 1980. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Geheftet DM 38,60.

In den letzten Jahren wurden eine Reihe neuer Lehrbücher über Biochemie auf dem Buchmarkt angeboten. Aber auch die schon bestehenden, bewährten Einführungen in Biochemie für Naturwissenschaftler, Biologen und Mediziner wurden in den vergangenen Jahren fast alle in neuen, zum Teil stark veränderten Neuauflagen aufgelegt. Dabei lässt sich eindeutig die Tendenz feststellen, dass die Autoren vermehrt Gewicht auf ausgewählte, exemplarische Beispiele legen, dies unter Verzicht auf eine auf Vollständigkeit bedachte, breitangelegte, systematische Darstellung. Der dauernd wachsende Wissensstoff in Biochemie zwingt zu solchen Lösungen.

Das vorliegende Buch *K. Dose* verharret noch vollständig im herkömmlichen Stil einer einführenden Systematik und bringt hier eigentlich nicht mehr als die bereits bestehenden Übersichten alten Stils. Man findet deshalb auch bei sehr vielen Tabellen und Figuren bekannte Wiedergaben aus anderen, ähnlichen Werken. Da die Variante *Dose* weder besser noch schlechter ist als z. B. die vorletzte Ausgabe der vielleicht am meisten verwendeten

Lehrbücher von *Karlson*, muss man sich fragen, ob die Herausgabe eines so ähnlichen Werkes sinnvoll ist. Wenn schon eine systematisch eingeführte Biochemie, dann müsste der Vorzug wohl eher dem neu aufgelegten «*Karlson*» gegeben werden. Für die Zukunft allerdings glaube ich, dass sogar der «*Karlson*» von jenen eingangs erwähnten Übersichten abgelöst wird, die sich auf das Exemplarische beschränken und sich dabei des Ballasts des enzyklopädischen Wissens in der Biochemie entledigen. Nur so gelingt es heute, das Verständnis für die wichtigen Lebensprozesse zu wecken, ohne dass sich der Student im Dickicht der Stoffvielfalt und des Stoffwechsels verliert. *P. Zahler*

Huminstoffe. Probleme, Methoden, Ergebnisse

W. Ziechmann. XI + 408 Seiten, 126 Abb. und 115 Tab. Verlag Chemie, Weinheim; Deerfield Beach, Florida; Basel 1980.

In einer Vorbemerkung umreist der Autor den heutigen Stand der Humusforschung wie folgt:

«... Huminstoffe werden also kaum das Entzücken der Chemiker oder Physiker hervorrufen; sie sind aus dem Katalog der beschäftigungswürdigen Substanzen ausgegliedert ... Man kann sie nur mit Schwierigkeiten unverändert gewinnen und reinigen, ihre Definition allein kann schon nachhaltige Verwirrung schaffen, und man kann sie kaum überzeugend einordnen ... Andererseits haben Huminstoffe bestimmte und beachtlich konstante Eigenschaften. Ihre Zierde ist ihre braune Farbe, die sie immerhin mit nur wenigen definierten oder undefinierten Substanzen gemeinsam haben. Gewisse Anteile der Huminstoffe sind Säuren, allerdings verhältnismässig schwache Säuren; andere Fraktionen sind Halbleiter, jedoch schlechte; wieder andere Reduktionsmittel (es gibt wirkungsvollere anderswo), Huminstoffe beteiligen sich an Elektronenübergängen, aber auch dies können andere Substanzen weit besser. Huminstoffe vermögen manches, jedoch immer nur mit mässigem Erfolg. Vielleicht liegt darin ihre Besonderheit, und möglicherweise unterscheiden sie sich hierin von anderen Naturstoffen: durch ein zwar weites Spektrum, aber nicht sonderlich ausgeprägter Eigenschaften. Huminstoffe können – und das ist wiederum bemerkenswert – unter bestimmten Bedingungen sehr dezidierte Wirkungen hervorrufen. Sie sind trotz aller Aversionen ein chemisches Substrat, sie verdanken chemischen (und biologischen) Vorgängen ihre Existenz, ihre Wechselwirkungen mit Systemen ihrer Umwelt sind vornehmlich chemischer Natur ...»

Der Inhalt des Buches ist wie folgt gegliedert: 1. Was sind Huminstoffe? 2. Definition, Nomenklatur und Einteilung der Huminstoffe. 3. Die Chemie der Huminstoffe [Elementare Zusammensetzung, funktionelle Gruppen, aromatische und nichtobligate Strukturen, Bindungen, Elektronenübergänge]. 4. Die Physik der Huminstoffe [Teilchenmassen, Kalorimetrie, Spektroskopie usw.]. 5. Huminstoffe als Kolloide. 6. Entstehung und Abbau der Huminstoffe. 7. Gewinnung und Trennung der Huminstoffe. 8. Wechselwirkungen und physiologische Wirksamkeiten [Beeinflussung des Wurzelwachstums, Umsetzung mit Phenolen, Herbiziden, aromatischen Kohlenwasserstoffen, Tonmineralen, Enzymen]. 9. Was sind Huminstoffe? 10. Anhang.

Das Buch bietet indessen keine vollständige Zusammenstellung aller bisherigen Forschungsergebnisse; der Autor verweist dafür auf bereits bestehende Veröffentlichungen. Es berichtet vielmehr über die Untersuchungen der Göttinger Arbeitsgruppe, über ihre Diskussionen und über die Fragen, die sich daraus ergaben.

Diese Art der Darstellung ist es gerade, die den besonderen Reiz des Buches ausmacht. Der Reiz liegt auch in der Sache begründet. Der Autor hat ihn am Schluss der Vorbemerkung wie folgt dargestellt: «Huminstoffe stellen ein kaum zu überschätzendes, weit gestreutes Reservoir geformter Materie in Böden dar. Wir sollten diesen Schatz der Natur zu nutzen versuchen. Wenn wir das ernsthaft wollen – vielleicht sind wir bald dazu gezwungen –, dann können wir es nur, wenn wir diese Substanzen «ernst» nehmen, d. h. intensiv wissenschaftlich mit ihnen beschäftigen.» *R. Bach*

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Tage der offenen Tür bei Varian Basel mit Europa-Premiere

Unter dem Titel 'Das Labor der 80er Jahre' zeigte Varian in Basel ihre Chromatographen und Chromatographie-Systeme, Spectralphotometer-Systeme sowie die Instrumente für NMR und EPR. Ausserdem präsentierte Varian in der neuen permanenten Geräteausstellung die aktuellen Neuheiten von der Pittsburgh Conference. Daneben erhielt der Besucher einen Querschnitt aus dem aktuellen Programm von Instrumenten für das analytische Labor von heute und morgen, sowie einen Einblick in die interne Schulung und den Kundendienst.

Wer ist Varian?

Die Varian AG gehört zu den führenden Produzenten analytischer Instrumente. Das Unternehmen befasst sich ausserdem mit der Forschung, Entwicklung und Herstellung von Mikrowellenröhren und -Komponenten. Durch die Entwicklung einer elektronischen Hochvakuumpumpe ist Varian heute wegweisend in der Herstellung von Pumpen, Komponenten, Systemen, Kontrolleinheiten und Geräten für die Vakuum- und Ultra-Hoch-Vakuum-Technik. Die Varian baut auch eine grössere Anzahl von Linearbeschleuniger für Radiotherapie sowie zerstörungsfreie Werkstoffprüfung. Weltweit beschäftigt Varian 14000 Mitarbeiter; der Umsatz beläuft sich auf 600 Mio. Dollar pro Jahr. Der europäische Hauptsitz befindet sich in Zug/Schweiz.

Neuer, intelligenter Gaschromatograph mit Mikrocomputersteuerung und peripheren Erweiterungsmöglichkeiten

Der neue GC 600 von Varian verfügt über eine Tastatur mit Bildschirm für den Dialog, interne Methodenspeicherung und Erweiterungs- und Ansteuerungsmöglichkeit einer zusätzlichen Doppelsäuleneinheit (Satellit). Basierend auf der Gaschromatographenreihe der VISTA-Serie, hat Varian mit dem neuen GC 6000 ein neues, autonom arbeitendes GC-System entwickelt. Es wird von einem leistungsfähigen Mikrocomputer gesteuert. Die äusserst einfache Bedienung erfolgt über eine interaktive Einheit, bestehend aus Bildschirm und Tastatur. Der GC 6000 lässt sich auch mit dem neuen GC 6500 Satellit verbinden, was bei gleichzeitiger Einsparung an Laborraum und Kosten die Chromatographieleistung verdoppelt.

Die neuen Instrumente zeichnen sich durch raschen und einfachen Methodenaufbau, durch Vielseitigkeit und Zuverlässigkeit so-

wie moderne Mikroprozessortechnik und leistungsfähige Software aus. Der Bildschirm des GC 6000 führt den Benutzer durch die Methodenentwicklung, zeigt mögliche Parameter auf und korrigiert allfällige Fehler. Der eingebaute Speicher kann bis acht, über einfachen Tastendruck abruf-



GC 6000

bare, Methoden speichern. Dadurch werden die Einrichtzeiten bei gewährleistetester Reproduzierbarkeit der Analysenbedingungen verkürzt. Während der laufenden Analyse erscheinen die Parameter des Gerätes gleichzeitig und ständig auf dem Bildschirm. Sollwertänderungen können jederzeit über die Tastatur eingegeben werden. Es lässt sich sogar während einer Analyse eine neue Methode ausarbeiten. Gespeicherte Methoden können geschützt werden. Weitere Merkmale: Detektor- und Schreiberbereich sind programmierbar, automatische Nullpunkteinstellung, eingebaute programmierbare Steuerfunktionen für interne oder externe Zusatzgeräte usw.

Das Doppelsäulen-Satellitenkonzept des GC 6500 erlaubt eine kostengünstige Erweiterungsmöglichkeit des GC 6000 auf vier vollwertige Kanäle. Der Satellit GC 6500 wird vom GC 6000 oder von einem Vista 44 Gaschromatographie-System gesteuert. Die Kombination ist deshalb kostengünstig und beansprucht wenig Raum. Die eingesetzten Methoden können unabhängig voneinander gefahren werden.

Vollständige Automatisierung lässt sich durch den Einsatz eines automatischen Probengebers erreichen. Die im Speicher enthaltenen Methoden lassen sich automatisch wechseln und aktivieren, so dass die Instrumentenbedienung stets optimal angepasst ist. Die Systeme GC 6000 und GC 6000/6500 sind mit dem Vista 401 Chromatographie-Datensystem kompatibel. Diese Einheit bildet das zurzeit leistungsstärkste automatische Gaschromatographie-System auf dem Markt.

Die Konfiguration GC 6000/6500 kann mit verschiedenen Detektoren und Injektoren für gepackte Säulen oder Kapillarsäulen ausgerüstet werden. Es werden die gleichen Säulen, wie in den Systemen GC 3700 und Vista 44 verwendet. Eingebaute Steuerfunktionen können beispielsweise für die Steuerung von Ventilen (z. B. Säulenschalten) verwendet werden. Das System wird überdies mit einer breiten Zubehörpalette ergänzt.

Der GC 6000 und der Satellit GC 6500 unterstreichen den konsequenten und systematischen Ausbau des Chromatographiebereiches bei Varian.

Neues Atomabsorptions-Spektralphotometersystem von Varian gestattet vollautomatische Metallanalysen

Varian hat zwei neue AA-Spektralphotometer, Sonderprogramme für AA-Spektralphotometrie und einen programmierbaren Probenwechsler eingeführt, um Metallanalysen zu automatisieren.

Die AA-Spektralphotometrie-Serie AA-1275/1475 verfügt über einen leistungsstarken 8-Bit-Prozessor für die Datenerfassung, für die Systemverwaltung und für die direkte Ausgabe von Metallkonzentrationen. Die Geräte sind einfach, schnell und zuverlässig zu bedienen.



AA-Spektralphotometer-Serie AA-1275/1475

Die neue Serie bietet ausserdem die Wahl zwischen zwei Gasversorgungssystemen. Die manuelle Gasregelung ist eine wirtschaftliche und wirksame Methode für die Gasregelung und -überwachung. Das automatische System dagegen zeichnet sich durch bequemere Handhabung, einfachen Betrieb und 7 zusätzliche Sicherheitsverriegelungen aus.

Varian hat ein völlig neues, hochwirksames Zerstäubersystem entwickelt, das hinsichtlich Leistung, Benutzerfreundlichkeit und Zuverlässigkeit stark fortgeschritten ist.

Der festgestellte Zerstäuber hat eine Platin-Iridium-Kapillare und ein Venturirohr aus rostfreiem Stahl. Damit verfügt der Chemiker über ein benutzerfreundliches und empfindliches Instrument. Ein verstellbarer Zerstäuberhalter vereinfacht die Umstellung auf empfindlichere Elemente.

Das AA-1275 ist ein Einstrahlgerät mit Flammenemissions-Messmöglichkeit; das AA-1475 ist ein Zweistrahlergerät ebenfalls mit der Möglichkeit zur Flammenemissionsmessung. Dies Modell verfügt über eine Zweistrahloptik mit hoher Nullpunktstabilität.

Zusätzlich wurden zwei wichtige Zubehöre für die AA-Serie 1275/1475 eingeführt: es handelt sich um spezielle AA-Programme für Kleincomputer des Typs HP-85 sowie den programmierbaren Probenwechsler PSC-55.

Mit der AA-Software werden die vom Chemiker gewählte Methoden auf dem Bildschirm des Systems angezeigt. Die Messparameter und Eichparameter werden vom Computer nacheinander abgefragt. Der HP-85 Computer hat einen leistungsfähigen Speicher mit einer Kapazität von 32K. Die Programmiersprache ist BASIC. Im System integriert ist ein Thermodrucker. Mit Magnetbandkassetten können Daten aus 8 Messungen von 5 Elementen für 100 Proben pro Kassette aufgenommen werden.

Der programmierbare Probenwechsler PSC-55 wurde eigens für den Betrieb mit Atomabsorptions-Spektralphotometer gebaut. Der Probenwechsler verfügt über einen Mikroprozessor mit einem Speicher von 8 K.

Mehrfachmessungen einer Probe und Spülvorgänge nach einer beliebigen Anzahl von Messungen können über das Bedienungsfeld einprogrammiert werden. Über die eingebaute IEEE-488 - Datenschnittstelle - kann der Probenwechsler, mit dem HP-85 Computer in Dialog treten. Mit der Software von Varian können Sampler-Programme über den HP-85 eingegeben werden; damit werden Bedienungsfehler ausgeschaltet.

Zu den programmierbaren Betriebsparametern gehören die Spülfrequenz, die Anzahl Eichstandards, die Nacheichfrequenz, die Ansaugzeit, die Eichmethode, die Anzahl einer Vorspülung mit der Probe und die Wartezeit vor der nächsten Probe sowie die Anzahl von Wiederholmessungen pro Probe.

Der Probenwechsler kann 67 Proben, fünf Standards und einen Leerwert aufnehmen. Zusätzlich gestattet die Betriebsart Microsampling zuverlässige Messungen mit weniger als 100 Mikroliter pro Probe. Der PSC-55 kommuniziert mit der Bedienungsperson über eine LED-Anzeige und führt den Benutzer durch alle Programmierschritte. Gleichzeitig vermittelt das System jederzeit eine Anzeige des gegenwärtigen Status. Die Anzeigesprache ist Englisch, Deutsch, Französisch oder Spanisch.

Leserdienst 14

Neuheiten präsentiert von Perkin-Elmer anlässlich einer Fachtagung in Basel

Anlässlich eines Seminars von Perkin-Elmer über Analytische Chemie und Angewandte Spektroskopie wurden verschiedene Neuheiten vorgestellt. Bei dieser Veranstaltung wurde auch auf die Unterstützung der Chemie durch die Computertechnik eingegangen und das Konzept LIMS/2000, ein Labor-Informationen-Management-System vorgestellt.

LIMS

LIMS/2000 ist ein System, das Labor-Verwaltungs-Aufgaben mit einem Informations-Netzwerk angeht. Es stützt sich auf das Gemeinsame der Datenverarbeitungs-Software und Hardware der wichtigsten neun Analyse-Verfahren von Perkin-Elmer sowie auf die Übertragbarkeit der Software von einem Instrument auf das andere. LIMS besteht im wesentlichen aus einem Software-Paket und basiert entweder auf der Datenstation 3600 für die Probenverwaltung (SMS) oder auf der «megamini»-Computerreihe 3200 (LIMS/2000), die für gut ausgerüstete Labors mit grossem Probenumsatz entwickelt wurde.

LIMS wird als Computer-Instrumentarium den Managern von Labors nicht nur bei der Lösung besonderer Labor-Verwaltungs-Aufgaben helfen, sondern auch die gesamte Produktivität der Labors steigern. LIMS kann folgende Aufgaben übernehmen: Probenzustand verfolgen, Arbeit zuweisen, Trends des Arbeitsanfalles feststellen, Kosten festhalten, Aufzeichnungen archivieren, Leistungen mit Standards vergleichen, Laborberichte gestalten und andere Laborverwaltungsaufgaben übernehmen.

Stichworte über computerunterstützte Chemie

Die Datenstation Modell 3600 ist die neueste Ergänzung der Produktreihe «Intelligente Datenstationen» von Perkin-Elmer. Sie ist ein mikroprozessorgesteuertes, programmierbares Bildschirmterminal, das für die Massenspeicherung und den Datenrückgriff mit zwei doppelseitigen Mikro-Diskettenantrieben versehen ist. Das Modell 3600 weist eine Speicherkapazität von 48 Kbyte RAM und 360 Kbyte Diskette auf.

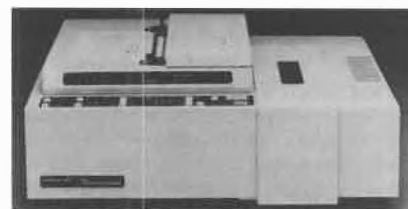
Das neue Datensystem für die Chromatographie SIGMA 15 von Perkin-Elmer ist ein intelligentes Terminal für den Dialogverkehr, das für die computerunterstützte Chemie im Bereich der Gas- und Flüssig-Chromatographie entwickelt wurde. Das leistungsfähigere Modell SIGMA 15 tritt an die Stelle des bewährten SIGMA 10B. Es weist eine doppelt verfügbare Speicherkapazität und eine vierfache Kommunikations- und Ausdrucksgeschwindigkeit auf und ermöglicht eine wiederholte Chromatogrammdarstellung mit Nachberechnung der betreffenden Daten. Für die Massen-

speicherung kann entweder eine Bandkassette oder ein externes, intelligentes Mini-Disketten-Laufwerk eingesetzt werden. Ausserdem können von dieser Datenstation verschiedene individuelle, periphere Geräte gesteuert werden.

Das Z/5000 ist der neueste Beitrag von Perkin-Elmer zur Graphitrohr-Technologie. Es ist dies ein Zubehör für das computergesteuerte Atom-Absorptions-Spektrophotometer Modell 5000. Dieses Zubehör kombiniert die Graphitrohrküvette HG-500 mit einem neuen Ansatz der Zeeman-Atom-Spektrophotometrie (ZAA). Es handelt sich dabei um den transversalen AC-Zeeman-Effekt (TRACZ).

Das neue Atom-Spektroskopie-Datensystem für Graphitrohrküvetten von Perkin-Elmer ist nun ebenfalls lieferbar. Dieses Zubehör-Paket wurde als Atom-Spektroskopie-Datensystem 10 mit Software für Graphitrohrküvetten eingeführt und für den Einsatz mit den bewährten Atom-Absorptions-Spektrophotometern Modell 4000 und Modell 5000 entwickelt.

Das Infrarot-Spektrophotometer Modell 684 ist das neueste Modell der mikroprozessor-gesteuerten Hochleistungs-IR-Spektrophotometer der 680-Reihe von Perkin-Elmer.



IR-Spektrophotometer Modell 684

Das neue Modell ist mit einem speziellen Chopper für die Modulation vor der Probe versehen, wodurch auch genaue Spektren von Proben erzielt werden können, deren Temperatur höher als Raumtemperatur ist. Zudem weist das Modell 684 ein grösseres Spaltprogramm auf als die andern Instrumente der 680-Reihe.

Die Modellreihe 1300 von Perkin-Elmer ist eine neue Serie, die aus den kostengünstigen, mikroprozessor-gesteuerten IR-Spektrophotometern Modell 1310, 1320 und 1330 besteht. Wenn diese Instrumente mit der IR-Datenstation gekoppelt werden, dann kann die spektrale Qualität und die Auswertung kleiner spektraler Unterschiede noch verbessert werden.

Perkin-Elmer hat eine neue, moderne Datenverarbeitungs-Software für eine umfassendere IR-Spektroskopie eingeführt, die für die Verwendung mit der IR-Datenstation vorgesehen ist. Es handelt sich dabei um das neue Software-Paket PECS-II (Perkin-Elmer Computerized Dispersive Spectroscopy, Version II), das mit allen mikroprozessor-gesteuerten IR-Spektrophotometern von Perkin-Elmer eingesetzt werden kann. Die PECS-II-Software ist wesentlich leistungsfähiger als die bisher verwendeten Anwender-Programme.

Der *Methoden-Prozessor-II* repräsentiert das neueste Flüssig-Chromatographen-System und die neueste Steuerungs-Software von Perkin-Elmer. Dieser Prozessor setzt bezüglich Flexibilität und Zweckdienlichkeit neue Massstäbe. Die Systemsteuerung, die Datenverarbeitung sowie die Protokollherstellung wird vom neuen Chromatographie-Datensystem SIGMA 15 durchgeführt. Das Chromatographie-System besteht aus dem Doppelpumpensystem Serie 3B, dem Detektor LC-75 oder LC-85 mit Autosampler 420B und dem Säulenofen LC-100.

Die Säulen, Detektoren und Pumpensysteme, die für eine Hochleistungsdispersion erforderlich sind, werden nun mit dem SIGMA 15-Programm *Gel-Permeation-Chromatographie-Software* angeboten. Damit kann eine vollständige Distributionsanalyse mit M_w , M_n , M_z , Viskositätsdurchschnitt und der Polydispersion sowie einem normierten Diagramm-Ausdruck durchgeführt werden.

Diese Software ist für die Bedienung durch Personen ohne besondere Computerausbildung konzipiert, gestattet aber trotzdem beliebige Eingriffe und Modifikationen, die allenfalls für die individuellen Erfordernisse von speziellen Analysen notwendig sind.

Für die qualitative Analyse von individuellen auf der numerischen Analyse von Ultraviolett-Spektren basierenden Peaks wurde eine neue LC-Anwender-Software entwickelt. Diese *Numerische Spektroskopie-Software* verarbeitet die spektrale Information, die mit dem Chromatographie-System, bestehend aus dem LC-75 oder LC-85 und dem mikroprozessor-gesteuerten Zubehör, der Auto-Control-Einheit, erfasst wurde und hilft damit dem Analytiker qualitative Beurteilungen bezüglich Peak-Reinheit und Peak-Identität zu machen.

Auch der *Elementaranalysator 240C* von Perkin-Elmer wurde für die computerunterstützte Chemie entwickelt. Dieser Nachfolger der Modelle 240 und 240B ist noch vielseitiger als sein Vorgänger und ist in der Lage nicht nur organische und anorganische Verbindungen bezüglich Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und Schwefelgehalt zu analysieren, sondern auch den Kohlestoffgehalt in Metallen und feuerfesten Materialien festzustellen.

Die neue *Datenstation Modell 240* kombiniert die Leistungsfähigkeit des neuen Elementaranalysators Modell 240C mit dem Autosampler und bietet damit die folgenden Möglichkeiten: Vollautomatische Elementaranalyse, Datenreduktion und permanente Datenspeicherung für bis zu sechzig Proben.

Für die Verwendung mit dem neuen computergesteuerten Thermoanalysen-System ist nun bei Perkin-Elmer das neue Software-Paket *Auto-Mode* erhältlich. Mit dieser neuen Software können nun die kompliziertesten DSC-Analysen vollautomatisch durchgeführt werden.

Für die Thermoanalysen-Datenstation (TADS) ist das neue DSC-Software-Paket *Partial Area Analysis Program* (Analyse-



Elementaranalysator 240C

programm für Teilbereiche) lieferbar, das in Verbindung mit den bereits bestehenden DSC-Programmen verwendet wird. Die Anwendungen beinhalten: Solid Fat Index, Peak-Suchroutine, Analyse von Polymermischungen, Kristallinität von Polymeren, Peak-Trennung, Gesamt-Peakfläche und Prozentsatz des ungeschmolzenen Anteils in Funktion der Temperatur (solid fraction).

Perkin-Elmer gibt ausserdem bekannt, dass nun ein Software-Paket für die Reinheitsanalyse erhältlich ist, das in Verbindung mit dem Thermoanalysen-System, bestehend aus dem Differential-Kalorimeter DSC-2C und der Thermoanalysen-Datenstation TADS, eingesetzt wird.

Weitere neue Instrumente und neues Zubehör

Perkin-Elmer hat die Einführung eines neuen Hochleistungs-Fluoreszenz-Spektrophotometers bekanntgegeben, das sich für den Einsatz in der Forschung eignet. Es handelt sich dabei um das *Modell MPF-44E*, das die Reihe der erfolgreichen MPF-44-Fluoreszenzinstrumente anführt und das neben der leistungsfähigen Optik der andern Instrumente über eine EIMAC-Quelle und ein holographisches Gitter verfügt.

Für die LC-Säulen-Anwender hat Perkin-Elmer ein bedeutendes Konzept entwickelt, das mit der Bezeichnung *Abgestimmte Oberflächen-Chemie in LC-Säulen* bedacht wurde. Der Säulinhalt von Säulen desselben Types ist bezüglich der Oberflächen-Chemie aufeinander abgestimmt und zwar unabhängig vom Innendurchmesser der Säulen. Einige der wichtigsten, kürzlich eingeführten Säulen mit abgestimmter Oberflächen-Chemie sind: Analytische Reversed-Phase-Säulen ($10\ \mu\text{m}$) C-18; Analytische Säule C-8; Hochgeschwindigkeits- und Hochleistungs-LC-Säulen sowie Präparationssäulen.

Zwei neue *LC-Säulen-Zubehöre*, die dazu beitragen werden, die Lebensdauer und die Verwendbarkeit von Flüssig-Chromatographie-Säulen zu vergrössern sind: Mobiler Phasenaufbereiter (MPC-Modul) und neue Säulenfittings.

Beim neuen *UV/VIS-Spektrophotometer-Detektor LC-85* von Perkin-Elmer gelangt eine neue Zweistrahl-Optik zum Einsatz, die bezüglich Stabilität und Kompensation

um eine Grössenordnung besser ist, als die bewährte elektronisch kompensierte Einstrahl-Optik des Detektors LC-75.



UV/VIS-Spektrophotometer-Detektor LC-85

Der *Brechungsindex-Detektor LC-25* zeichnet sich durch eine einfache Inbetriebnahme mit kurzer Aufwärmzeit aus. Er eignet sich für den Einsatz als «universeller» Detektor in einem grossen Anwendungsgebiet.

Der neue *Fluoreszenz-Detektor LC-10* ist ein kostengünstiges Instrument mit hoher Nachweisempfindlichkeit, das mit variablen Filtern für die Anregung und mit Emissionsfiltern arbeitet.

Für Analysen mit der Hochgeschwindigkeits-Chromatographie-Technik bringt Perkin-Elmer als erstes Unternehmen eine *Hochgeschwindigkeits-LC-Anlage* auf den Markt, die vom Werk getestet und spezifiziert wird und für die das Werk die Garantie übernimmt. Mit der Hochgeschwindigkeits-Chromatographie können die meisten Analysen unter Aufrechterhaltung des hohen Auflösungsvermögens in weniger als zwei Minuten durchgeführt werden.

Das *Analysen-System für die Wasserverschmutzung von Perkin-Elmer* ist besonders für die Analyse des Gehaltes an Trihalomethanen im Trinkwasser entwickelt worden. Dieses System besteht aus einem Gas-Chromatographen SIGMA 3B, der mit einem elektrolytischen Leitfähigkeits-Detektor 700B ausgerüstet ist, einem Flüssigproben-Konzentrator LSC-2 und einer primären, analytischen Säule.

Der *halbautomatische Dampfraaminjektor HS6* für die Gas-Chromatographie wurde für die Verwendung mit der Gas-Chromatographie-Instrumentenreihe SIGMA entwickelt und kann nun auch mit den Modellen 3920 und 900 eingesetzt werden. Die Injektionszeit des HS6 ist variabel, wobei der Analytiker die Probenmenge, die in die Säule gelangen soll, bestimmen kann. Dies ist besonders wichtig, wenn Komponenten in der Grössenordnung von Spuren zu analysieren sind.

Der neue Probenautomat *AS-100B* von Perkin-Elmer für die Gas-Chromatographen der SIGMA-Reihe hat nun zusätzlich zu den andern Funktionen eine einstellbare Injektionsverweilzeit und eine variable Spülzeit.

Leserdienst 18

Laboratoriums- und Apparatechnik

Unsichtbare Sicherheit: Splitterschutz-Folien für Glas

Um verstärkt in den Blickpunkt der Öffentlichkeit zu gelangen, bedienen sich randalierende Unzufriedene immer häufiger ausschweifender Krawalle und Strassenschlachten, wobei das Zerschlagen von Fensterscheiben und Plünderungen zu den Ausdrucksmitteln dieser Gruppen gehören. Betrachtet man also die Hauptschäden solcher Krawalle oder von Anschlägen, so stösst man immer auf gesplittertes Glas und dessen Folgeschäden. Ob nun Glas als Autoscheibe, Schaufenster, Glastüren oder Fensterscheiben in Eingangshallen, immer ist Glas an vorderster Front, leicht zu zerstören und vielfach ungeschützt. Oder denkt man an die vielen Unfälle, weil jemand eine Glastüre oder ein Fenster übersehen und dagegen läuft. Glas splittert, man verletzt sich.

Doch Glas ist zu ersetzen. Aber die durch Zertrümmern oder Sprengen desselben verursachten Schäden leider nicht. Bei Explosionen zum Beispiel preschen tausende kleiner Glassplitter granatengleich durch die Luft. Mit einer riesigen Zerstörungskraft und einer enormen Streuwirkung vermögen sie wertvolles Mobiliar, unersetzbare Datenträger usw. zu beschädigen oder total zu zerstören.

Um sich vor Glassplittern und deren Folgeschäden zu schützen, gibt es eine optimale Lösung: Splitterschutz-Folien für Glas. Diese Spezialbeschichtungen haben sich in der harten Praxis hervorragend bewährt (z. B. Irland, England, und in jüngster Zeit auch in Zürich.)

Riso-Safety ist eine speziell entwickelte Folie mit einer Schichtdicke bis 175 µm, die als Splitterschutz auf alle glatten Gläser appliziert wird. Der hochaktive, zähe Klebstoff von Riso-Safety verbindet Glas und Folie praktisch zu einer Einheit. Die Splitterschutz-Folie an sich ist äusserst dehn- und belastbar. Dadurch wird die Bruchfestigkeit des beschichteten Glases um ein Vielfaches erhöht.

Bei Gewalteinwirkung hält die aussergewöhnliche Folie die einzelnen Glassplitter zusammen, verhindert so den Splitterregen und in der Folge auch grosse Sachschäden.



Die Verbindung Glas-Splitterschutz-Folie wirkt zugleich auch einbruchhemmend. Trotz des sehr guten Schutzfaktors ist die Splitterschutz-Folie völlig transparent und in appliziertem Zustand praktisch unsichtbar. Gerade dies kann dort von Wichtigkeit sein, wo niemand auf Sicherheitsbereiche aufmerksam gemacht werden soll. Splitterschutz-Folien werden vorwiegend für die nachträgliche Beschichtung von bestehenden Fenstern eingesetzt. Splitterschutz-Folien sind also eine echte Problemlösung für all jene, die gesicherte Gläser benötigen, aber die bestehenden Fenster nicht auswechseln möchten.

Leserdienst 19

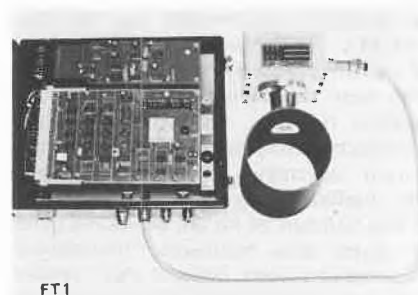
Optischer Durchflussmesswertgeber für Dickstoff

Eine neue Lösung für ein altes Problem bietet Eur-Control mit dem optisch-elektronischen Durchflussmesswertgeber FT 1 beispielsweise für die Messung der Dickstoffzufuhr zum Stoffauflauf einer Papiermaschine oder zur Messung des Durchflusses vor und nach der Bleicherei für die genaue Dosierung der Zusätze. Der optische Durchflussmesswertgeber FT 1 verwendet zur Bestimmung der Durchflussgeschwindigkeit bei Zellstoffsuspensionen die Messung der Zeitverzögerung von zwei optischen Signalen mittels Korrelationsvergleich. Diese Kombination von optischer Fühlereinheit und elektronischer Recheneinheit ermöglicht besonders in der Zellstoff- und Papierindustrie hohe Genauigkeit über den gesamten Messbereich. FT 1 ist unempfindlich gegenüber Druck-, Temperatur-, Leitfähigkeits- und Farbänderungen sowie Luftpfeinschlüssen. Die Einstellung in L/min ermöglicht ein weites Anwendungsgebiet.

Arbeitsprinzip: Licht wird mit Hilfe einer Glasfaseroptik in das Medium gelenkt und dort aufgrund der Partikel, die sich in der strömenden Suspension befinden, reflektiert. Das reflektierte Licht ergibt ein Rauschmuster, das für jeweils 2 aufeinander folgende Signale identisch ist, doch mit dem wichtigen Unterschied, dass das eine Signal im Verhältnis zum anderen zeitverzögert ist. Diese Verzögerung ist ein direktes Mass zur Bestimmung der Stoffgeschwindigkeit.

Im Vergleich zur elektromagnetischen Durchflussmessung oder der Messung durch Ultraschall und Differenzdruckmessung bietet das Korrelationsprinzip Vorteile in einem Messbereich von 0,5 bis 10 m/s oder 0,2 bis 4,0 m/s max. unter verschiedensten Betriebsbedingungen. Besonders bei grösseren Leitungsdurchmessern ist die optische Durchflussmessung preisgünstiger. Zu den weiteren Merkmalen der optischen Durchflussmessung gehört die einfache Montage. Für den Einbau der Messwertgeber ist kein Auftrennen der Rohrleitung erforderlich. Ein Hauptnachteil der bis heute eingesetzten Durchflussmesser und

-messwertgeber, deren Anschaffungs- und Einbaukosten mit zunehmendem Leitungsdurchmesser ebenso stark zunehmen, entfällt bei FT 1. Der optische Durchflussmesswertgeber ist unempfindlich gegenüber elektrischen Einflüssen. Die Elektronikeinheit kann bis auf 200 m von der Fühlereinheit entfernt montiert werden und liefert ein Einheits-Ausgangssignal von 0(4)-20 mA. Neben diesem Einheitssignal wird auch ein Frequenzsignal zur Verfügung gestellt. Zielanwendungsgebiet ist die Zellstoff- und Papierindustrie. Laborversuche und industrielle Versuche zeigten, dass FT 1 als neue Lösung für ein altes Problem bezeich-



net werden kann. In einem schwedischen Werk wurde der Durchflussmesswertgeber FT 1 vor einer PM und nach einem Refiner, aber vor dem Stoffauflauf der PM installiert. In diesem Fall wurde ein elektromagnetischer Durchflussmesser zum Vergleich herangezogen. Der Versuch zeigte, dass der optische Korrelations-Durchflusswertgeber so genau ist, dass er zur Kalibrierung des magnetischen Durchflussmessers verwendet werden konnte. Die optische Durchflussmessung bietet gleiche Messgenauigkeit bei niedrigeren Kosten und einfacherer Montage. Leserdienst 20

Laboratory Data Control kündigt die Einführung ihres neuen Computing Integrators an

Das System 301 kann sowohl als Zweikanalsystem als auch als Einkanal-Integrator, der sich zu einem späteren Zeitpunkt zu einem Zweikanalsystem ausbauen lässt, geliefert werden. Das 301 besteht aus zwei Datenerfassungskanälen, 16K bytes Speicherkapazität (auf 32K bytes ausbaufähig), eingebautem Kassettenrecorder und einem interaktiven Bildschirm. Die Programmierung erfolgt via vollständiges Tastenfeld mit 64 Zeichen oder via Bandeingang. Das System 301 steuert einen printer plotter (zeichenfähiges Druckwerk) und/oder ein RS232 Interface an. Als printer plotter kommen Ein- oder Zweikopfmodelle in Frage. Der Plotter stellt den Output zweier Detektoren dar, druckt die zugehörige Datenliste auf dasselbe Blatt wie das Chromatogramm, notiert die Peak-Retentionszeiten und hält alle chromatografischen Parameter fest.

Während eines Durchlaufs können beide Chromatogramme gespeichert werden, eines im Kern und eines auf Band zwecks späterer Wiederverarbeitung. Die Wiederverarbeitung eines gespeicherten Chromatogramms umfasst die Fähigkeit, die Peaktrennung durch «N»-faches Wechseln der Grundlinienmanipulationsparameter zu optimieren, die Wiederaufzeichnung des gespeicherten Chromatogramms sowie die Möglichkeit, alle Parameter für nach der Aufnahme erfolgende Berechnungen auszuwechseln.

Eine *einzigartige* Eigenschaft dieses neuesten von Laboratory Data Control angebotenen, mikroprozessorgesteuerten Integratorsystems ist die Zugänglichkeit aller data files (sowie einer Anzahl anderer files) in Basic für unbegrenzte Berechnungen.

Laboratory Data Control wird in Abständen zusätzliche Anwendungssoftware anbieten, um die Rechenkapazität dieses neuen Systems auszubauen. **Leserdienst 26**

Neues 'Maglink' Flüssigkeitsstand-Messsystem von Brooks Instrument

Eine neue Baureihe von Flüssigkeitsstand-Messgeräten, die speziell für den Einsatz bei Chemikalien in druck- und drucklosen Behältern konzipiert sind, bietet die Firma Brooks Instrument an.

Die unter der Systembezeichnung Maglink 5400 vertriebenen Geräte haben die PTB-Zulassung für die Zone O (explosionsgefährdete Bereiche), zeichnen sich durch hohe Genauigkeit aus, erfordern keine Eichung, bieten lineare (auch Fern-) Übertragung der Anzeigewerte und sind besonders geeignet für den Einsatz bei kritischen Korrosions-, Temperatur- und Druckverhältnissen. Daneben hat die Baureihe Maglink 5400 auch die Zulassung der niederländischen 'Scheepvaartinspektie' (Schiffahrtsinspektion) für die Verwendung auf Tankern in der Flussschifffahrt.

Alle mit dem Messgut in Berührung kommenden Teile sind in Edelstahl, Kunststoff oder Spezialwerkstoffen ausgeführt (PVC, Teflon, Polypropylen usw., je nach Anwendung), womit sich diese Messgeräte für ein weitgespanntes Anwendungsspektrum in der Chemie, der Nahrungsmittelindustrie und verwandten Bereichen wie Flüssiggase, Spuren usw. qualifizieren.

Maglink-Geräte, die Flüssigkeitsstandsänderungen bis zu 11 m messen und anzeigen können, arbeiten mit einer Kraftfluss-Kopplung zwischen dem Schwimmermagneten und dem im Führungsrohr beweglichen Folgemagneten. Von letzterem werden Änderungen beim Flüssigkeitsstand über einen Draht auf den linearen Anzeige-mechanismus im Anzeigekopf übertragen. Dieses Maglink-Prinzip kann selbst starke, plötzliche Flüssigkeitsstandsänderungen schad- und problemlos überwachen. Zugleich gewährleistet die Brooks-Konstruk-

tion spielfreies Arbeiten des Anzeige-mechanismus, und zwar aufgrund eines Präzisionsgetriebes mit Federantrieb, der das Gewicht des Magneten ausgleicht.

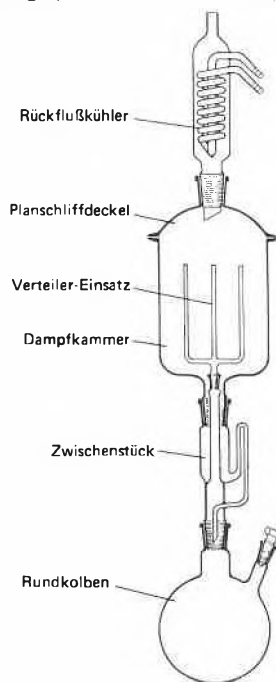
Die Geräte können mit Führungsrohren bis maximal 11 m Länge bestückt werden und sprechen, von Schaumbildung unbeeinträchtigt, auf Schwimmer-Bewegungen bis herab zu 2 mm an. Die Reproduzierbarkeit beträgt ± 2 mm. Der Anzeigekopf besitzt ein wasserdichtes Gehäuse, eine Rundskala mit 250 mm Durchmesser für Direktablesung und ein Doppelzeiger-System (ein Zeiger für Meter, der andere für Zentimeter). Für unterschiedliche Flüssigkeitsdichten und -viskositäten stehen verschiedenartige Schwimmerausführungen zur Auswahl (das System arbeitet nahezu unabhängig vom spezifischen Gewicht der Flüssigkeit). Weiterhin können elektrische oder pneumatische Fernanzeige- und Schaltfunktionen (Warnschalter usw.) vorgesehen werden. Für den Über- oder Unterdruck-einsatz steht auch eine speziell abgedichtete Geräteversion zur Verfügung.

Leserdienst 27

Ausdämpfer für pg-Analysen

Wenn es um die Spurenanalytik im ng- und pg-Bereich geht, müssen alle Geräte präkonditioniert werden; andernfalls sind systematische Fehler durch De- und Adsorption von Metallionen an den Wandungen vorprogrammiert. Das Bild zeigt, wie solch eine Präkonditionierungs-Apparatur zum problemlosen Ausdämpfen aussieht.

Auf die drei oder sechs quarzglasernen Rohrfinger, die in die 20 cm hohe Dampf-



Ausdämpfer-Apparatur zur Reinigung und Präkonditionierung von spurenanalytischen Laborgefäßen

kammer hineinragen, stülpen Sie das, was es gilt, spurenrein zu bekommen. Nach vier Stunden haben Sie's. Auch im letzten Winkel.

Als Reinigungsflüssigkeit geben Sie 600 ml Salpetersäure, Salzsäure oder destilliertes Wasser in den Rundkolben. Die zur Apparatur gehörende elektrische Heizhaube mit ihren drei Heizstufen (max. 450 W) bringt die nötige Siedewärme in die Destille, in der unter Rückfluss «gekocht» wird.

Was Sie im Bild an Schliften sehen: Alle sind mit PTFE-Manschetten gedichtet. Die 1 m hohe Apparatur ist grundsollide in klassischer Weise an einem Stativ gehalten. Stativ und alle Klammern sind aus Edelstahl.

Diese Ausdämpfer-Apparatur aus Borsilikatglas wird komplett geliefert: Alle Glasteile wie abgebildet, ein Stativ und Halterungen, sowie die mit Stecker und Kabel versehene Heizhaube. Selbst einen Beutel mit Siedesteinchen legt der Hersteller bei.

Leserdienst 28

Wassertitration mit ReAquant

Mit der Entwicklung der ReAquant Methode vor zwei Jahren wurde ein beachtlicher Beitrag zu verbesserten Arbeitsbedingungen in der titrimetrischen Wasserbestimmung geschaffen.

Nicht nur die Geruchsbelastigung durch Pyridin und freies Schwefeldioxid wurde beseitigt, sondern auch der Reaktionsablauf in der Wasserbestimmung auf Minuten verkürzt.

Jetzt gibt es ReAquant Solvent Art.-Nr. 8850. Das ist nochmals eine wesentliche Weiterentwicklung die zusätzliche Vorteile bietet. Mit ReAquant Titrant Solvent Art.-Nr. 8850 die ideale Voraussetzung für problemlose titrimetrische Wasserbestimmung. Der niedrige Blindwert ist jetzt ohne Kühlung stabil. Natriumacetat wurde als Puffer zu diesem Zweck ausgetauscht. Damit bleibt das Reagenz nun auch stets klar und die Elektroden länger sauber. Lagerung im Kühlschrank ist nicht mehr nötig. Zusätzlich wurde die Pufferkapazität wesentlich erhöht. Der ReAquant Anwender erhält jetzt noch mehr Leistung zum unveränderten Preis. Die erhöhte Pufferkapazität macht kontinuierliche Titrations problemlos möglich. Zudem sind ReAquant Reagenzien für alle Karl Fischer Geräte einsetzbar. Gebrauchsanweisungen hierfür sind kostenlos von Baker erhältlich. Die ReAquant Methode führt stets zum sicheren Ergebnis, wo dies auch bisher mit Karl Fischer Reagenz möglich war, jedoch wesentlich schneller.

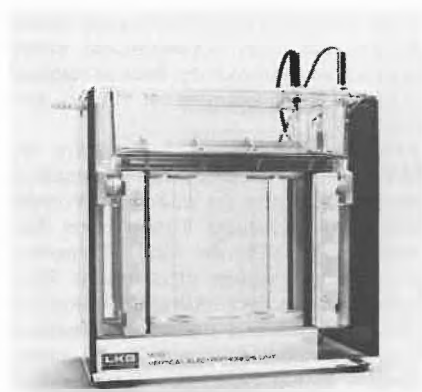
Anstelle von Methanol wird lediglich ReAquant Solvent eingesetzt. Methanolunlösliche Proben löst man in einem geeigneten Lösemittel, mit bekanntem Wassergehalt. Anschliessend wird in ReAquant Solvent titriert. Es ist auch möglich, das Lösemittel für die methanolunlösliche Probe zu ReAquant Solvent in das Titriergefäß zu geben.

Der Hersteller von ReAquant verfügt über eine mehrjährige Erfahrung in der Anwendung auch für schwierige Probenarten. Anwendungstechnische Hinweise sind in Form einer Broschüre kostenlos erhältlich, ebenso Beratungen durch das anwendungstechnische Labor.

Toxikologische Untersuchungen haben ergeben, dass sich im ReAquant kein Dimethylsulfat bildet. Dies ist ein weiterer Vorteil gegenüber dem Karl Fischer Reagenz. Für alle die immer noch mit Karl Fischer Reagenz arbeiten, ist mit dem modifizierten ReAquant der Zeitpunkt zum Umstellen gekommen. **Leserdienst 29**

Verbessern Sie Ihre Trennungen mit dem neuen vertikalen LKB 2001 Elektrophorese-System

Elektrophoretische Trennergebnisse hängen hauptsächlich von der Qualität der verwendeten Gele ab. Das vertikale Elektrophorese-System von LKB ist so konstruiert, dass Sie gleich zu Beginn gute Trenngele giessen. Sie benötigen für die Gelkammer weder lästiges Silikonfett noch Dichtungstreifen. Die Gelkammer ist so einfach zu handhaben, dass Sie immer perfekte Gele bekommen.



Mit dem LKB 2001 Vertikal-Elektrophorese-System können Sie alle gebräuchlichen Polyacrylamidgel- und SDS-Gel-Techniken durchführen. Zubehörsätze ermöglichen es Ihnen, 2dimensionale Elektrophoresen durchzuführen, dünne Gele für die Autoradiographie oder dicke Gele für die Agarose-Elektrophorese zu giessen. Weitere Informationen über das neue LKB Vertikal-Elektrophorese-System erhalten Sie durch: **Leserdienst 30**

Columbia Scientific Industries Corporation of Austin, Texas, führt das ARC Accelerating Rate Calorimeter auf dem Europäischen Markt ein

Nach dessen breiter Aufnahme in der amerikanischen chemischen Verarbeitungsindustrie ist Columbia Scientific Industries im Begriff, ihr ARC Accelerating Rate

Calorimeter auf dem europäischen Markt anzubieten.

Ursprünglich als Mittel zur Ermittlung des mit einer chemischen Reaktion oder mit Lagerung und Transport von Chemikalien verbundenen thermischen Risikos entwickelt, hat das ARC auch ein breiteres Anwendungsgebiet gefunden, welches Verfahrensentwicklung und -Optimierung, Qualitätskontrolle, Katalyseuntersuchungen sowie Fragen des Energiehaushaltes und umweltbezogene Betrachtungen umfasst.

Das zu untersuchende Probematerial ist üblicherweise in Mengen zwischen 0,1 g und 10 g in Hochdruck-Probenbehältern aus Titan oder Hastelloy C enthalten. Die Probe wird schrittweise bis zum Nachweis einer Exothermie aufgeheizt. Von der anschließenden selbständigen Temperaturerhöhung der Probe unter adiabatischen Bedingungen wird ein Zeit-, Temperatur- und Druckdiagramm erstellt.

Das ARC (tm) ist für unbeaufsichtigten Betrieb ausgelegt, da die erzeugten Versuchsdaten durch eine auf einem on-line Mikroprozessor basierende Steuereinheit, die auch die Einhaltung adiabatischer Versuchsbedingungen sichert, gespeichert und normiert werden.

Während des Versuchsablaufs trägt der x-y-Schreiber die Selbstaufheizrate gegen die reziproke Temperatur auf. Nach beendeter Messung lassen sich graphische Darstellungen mit jeder beliebigen Kombination der folgenden Parameter erstellen. Auf der y-Achse: Temperatur, reziproke Temperatur, Selbstaufheizrate, Druck, Druckzunahmegeschwindigkeit, Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, Aktivierungsenergie und vorausgesagte Selbstaufheizrate. Auf der x-Achse: Temperatur, reziproke Temperatur, Selbstaufheizrate, Zeit und die für das Erreichen der maximalen Selbstaufheizgeschwindigkeit benötigte Zeit. **Leserdienst 31**

Ultradest, die Lösung für Destillationsaufgaben bei -200°C bis über +220°C im Pilot-Bereich

Ultradest sind «superisolierte» Kolonnenschüsse, die ohne Mantelheizung auskommen und trotzdem jeden wilden Rücklauf an der Kolonnenwand eliminieren!

Ultradest Kolonnenschüsse werden standardmässig aus Werkstoff 1.4571 gefertigt, sind aber auch aus Titan, Hastelloy, emailliert oder aus Sonderwerkstoffen lieferbar. Verbindungsflansche mit Nut und Feder, deren besondere Überlappungen verhindern, dass Produktdämpfe mit den Flanschen in Berührung kommen, machen eine gesonderte Isolierung der Flasche unnötig!

Typische Anwendungsbeispiele im höheren Temperaturbereich:

Feinfraktionierung hochsiedender organischer Verbindungen wie Kohlewertstoffe,

höhere Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Fettsäuren, Fettalkohole, Glykole, Ester, Amine, Amide und Nitrile.

Typische Anwendungsbeispiele im tiefen Temperaturbereich:

Fraktionierungsprozesse von tiefkalten, verflüssigten Gasen, sowie Waschprozesse bei tiefen Temperaturen wie z. B. das Auswaschen von CO₂ aus Synthesegas mit kaltem Methanol oder die vielen Absorptionsverfahren mit flüssigem Stickstoff.

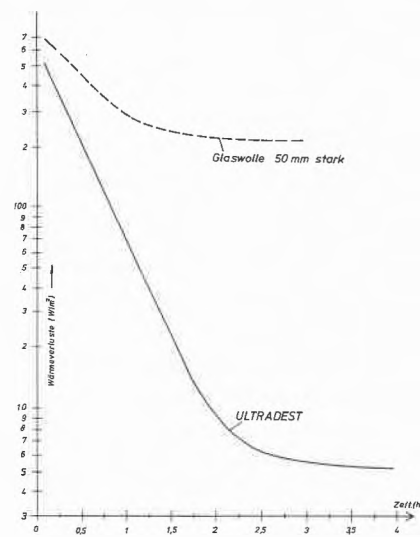


Abb. 1: Vergleichende Isolierwirkung von Glaswolle und «Superisolation», gemessen an einer Kolonne NW 65 bei 200°C Innentemperatur

Typische Anwendungsbeispiele bei giftigen und explosiven Gemischen:

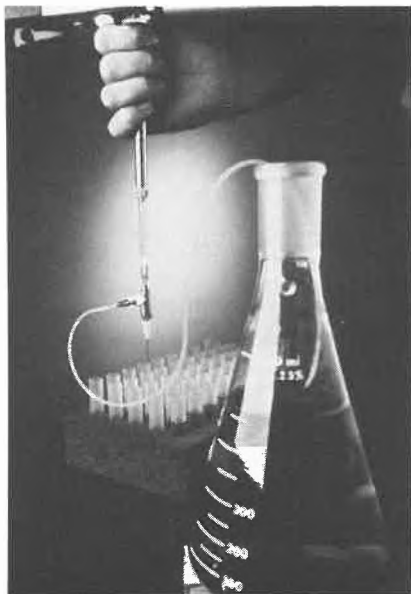
Hier lohnt sich der Einsatz von Ultradest auch bei mittleren Temperaturen von ca. 20° bis 100°C. Die in diesem Bereich sonst üblichen verspiegelten Glaskolonnen bieten für diese Stoffe keine ausreichende Sicherheit. Leckagen an den Flanschen und Bruchgefahr stellen ein unzumutbar hohes Risiko dar. Ultradest bietet Sicherheit und Dichtheit, da alle Teile aus Edelstahl gefertigt werden. **Leserdienst 32**

Serienpipettieren leicht gemacht – mit dem SMI-System

Vielfachpipettierungen ohne Zeitverlust: kein Problem mit dem Micro-Re/Pettor-System von SMI. Volumina von 50 µl bis 6 ml lassen sich rationell, bequem und sicher pipettieren.

SMI-Pipettiergeräte arbeiten mit positiver Flüssigkeitsverdrängung, also wie eine Spritze. Das ergibt die hohe Präzision von ± 1% und den geringen Verschleppungsfehler von höchstens 0.5%.

Je nach eingesetztem Modell – es gibt 75 davon! – kann eines oder mehrere fest eingestellte Volumina oder ein stufenlos ver-



stellbares pipettiert werden. Direkt ab Phiolen, Vorratsflasche, Becherglas usw. Soweit der Vorrat reicht. Selbst schwierige Flüssigkeiten wie Vollblut, Lösungsmittel, Glykol und PEG lassen sich einfach pipettieren.

Ein exklusives mechanisches Kalibrier-system gestattet die Kontrolle innert 15 Sekunden. Und, wenn nötig, die Neukalibrierung innert einer Minute.

Eine drastische Kostensenkung erlauben nicht zuletzt auch die Hunderte von Malen verwendbaren Glaskapillaren.

Leserdienst 33

Certoclav-Kleindampfersterilisatoren

Für einen weiten Einsatzbereich, der von der Arztpraxis bis hin zum Forschungs- und Entwicklungslabor reicht, fertigen die österreichischen Gruber & Kaja-Werke



einen Kleindampfersterilisatoren in drei Modellen. Während das 20-Liter-Modell lediglich für den Einsatz mit einer externen Heizquelle verfügbar ist, kann das 10-Liter-Modell mit oder ohne integrierter Heizschlange geliefert werden. Die mit einem Präzisionsmanometer und einem 2-Stufen-Ventil mit Überdrucksicherung ausgerüsteten Autoklaven sind auf Wunsch mit einem Thermometer und einer breiten Palette von Zusatzgeräten lieferbar.

Prospekte und eine Preisliste sind erhältlich mit: Leserdienst 34

Emissionsüberwachung in Schwefelrückgewinnungsanlagen

Ein neues Überwachungsgerät für die Messung von Schwefeldioxidemissionen aus Schwefelrückgewinnungsanlagen mit Messwertanzeigen und Analogausgängen ist jetzt von Du Pont lieferbar.

Das als Ergänzung zum bewährten H₂S- und SO₂-Analysengerät Modell 462 für die Regelung von Schwefelrückgewinnungsanlagen entwickelte Emissionsüberwachungsgerät liefert ein Analogsignal in ppm SO₂, das für null % Sauerstoff korrigiert ist. Das SO₂-Analogsignal (4-20 mA) eignet sich für Registrierung, Datenerfassung und Störmeldungen.

Das neue Gerät arbeitet mit dem UV-Vis-Doppelstrahlphotometer von Du Pont als SO₂-Messvorrichtung. Diese Messmethode garantiert exakte SO₂-Messungen, ohne dass Rauchgasbestandteile wie Wasser, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid oder andere Schwefelverbindungen die Ergebnisse beeinflussen können. Um Messwerte im Einklang mit den EPA-Bestimmungen zu erhalten, ist die integrale Messung von Sauerstoff und Gasfeuchte vorgesehen. Das neue Analysengerät ist für allgemeine Zwecke oder für den Einsatz in exgefärdeten Räumen nach Klasse 1, Gruppe D, Abteilung 2, lieferbar.

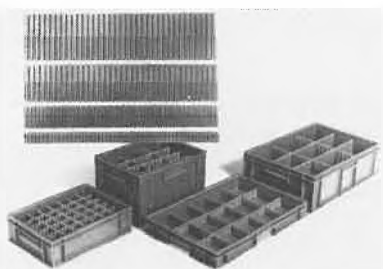
Die für das Gerät erhältlichen Zusatzeinrichtungen schliessen korrosionsbeständige Hochtemperatursonden und eine automatische Hochdrucksondenausblasvorrichtung für den Einsatz bei hohen Temperaturen und Teilchenkonzentrationen sowie eine Eichgasleitautomatik ein, um die einwandfreie Funktion des Gerätes leicht überprüfen zu können.

Für ausführliche Unterlagen wenden Sie sich bitte an die Generalvertretung für die Schweiz über: Leserdienst 35

Trenneinsätze – die variable Unterteilung für Stapelbehälter

Allibert hat ein neues, sinnvolles und variables Zubehör für Stapelbehälter entwickelt: Trenneinsätze aus Kunststoff.

Zusammengesteckt bilden diese Trenneinsätze Gefache; in diese werden, zum Schutz vor Beschädigungen beim Transport und der Lagerung, empfindliche Produkte gelegt – zum Beispiel Gläser während des Transportes zwischen den verschiedenen



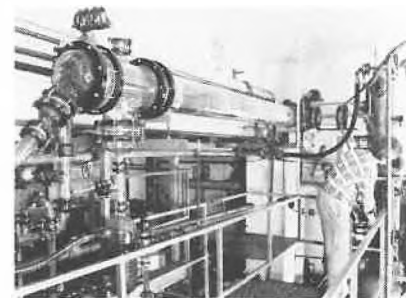
Bearbeitungsstufen oder metallene Präzisionsteile wie Motorenteile. Andererseits verwendet man die Unterteilungen für Ordnung und Organisation am Arbeitsplatz und im Lager.

Der Vorteil dieses Systems ist die Variabilität in der Grösse und Anordnung der Gefache und die einfache Handhabung: Die Trenneinsätze werden in Modulen von jeweils 1.100 mm geliefert. Um sie auf das erforderliche Innenmass eines Stapelbehälters zu kürzen, bricht man die Trenneinsätze von Hand – ohne weitere Hilfsmittel – an den Sollbruchstellen. Die Gefache entstehen, indem die gekürzten Streifen rechtwinklig zusammengesteckt werden. Die Abstände zwischen den für das Zusammenstecken notwendigen Zahnungen betragen 14 mm bzw. 20 mm. Es gibt 4 verschiedene Höhen der Trenneinsätze: 45 mm, 88 mm, 150 mm, 190 mm. Diese sind auf die nutzbaren Innenhöhen der Allibert-Europa-Stapelbehälter abgestimmt; sie können jedoch auch weitgehend für andere und bestehende Behälter verwendet werden. Allibert-Trenneinsätze sind aus Polypropylen hergestellt, das Material garantiert weitgehende Resistenz gegen chemische und mechanische Einwirkungen.

Dieses universelle und wirtschaftliche Unterteilungssystem ist vielseitig einsetzbar und ersetzt aufwendige und teure Sonderanfertigungen, insbesondere bei kleineren und mittleren Serien. Leserdienst 36

Korrosionsfeste Rohrbündel-Wärmetauscher

Universelle Einsetzbarkeit und hohe Korrosionsbeständigkeit bieten Rohrbündel-Wärmetauscher aus Spezialglas von Schott, Mainz. Ihre besondere Konstruktion und die verwendeten hochkorrosionsfesten Materialien wie z.B. Borosilicatglas «Duran» und PTFE erlauben die kostengünstige Lösung der verschiedensten verfahrenstechnischen Aufgabenstellungen bei hoher Betriebssicherheit.



Insbesondere die Möglichkeit sowohl horizontaler als auch vertikaler Anordnung lässt die Wärmetauscher aus Glas auch ungünstigen Platzverhältnissen gerecht werden.

In der breiten Palette der lieferbaren Ausführungen von DN 150 bis DN 450 mit Austauschflächen bis zu 50 m² gibt es für

nahezu jeden Anwendungsfall den passenden Austauschertyp, der mit einem speziellen Rechenprogramm beim Hersteller exakt dimensioniert wird. Der Anwender profitiert bei dieser Baureihe von den jahrelangen Erfahrungen des Schott-Ingenieurteams, das den Rohrbündel-Wärmetauscher aus «Duran» zu einem praxisgerechten Bauteil für die Verfahrenstechnik gemacht hat. **Leserdienst 37**

Neue Vertretung

Philips UV/vis-Spektralphotometer SP6 für das Ärzte- und Spitallabor

Die Philips AG, Zürich, hat die Generalvertretung für die deutsche Schweiz für das Spektralphotometer SP6 in der klinischen Anwendung der folgenden Firma übergeben: *Coramed AG, Eichelwiesenstrasse 3, 8305 Dietlikon, Telefon 01 833 27 27.*

Die Wartung und den Service übernimmt nach wie vor die Firma Philips AG, Abteilung Technischer Kundendienst. Zu diesem Zweck hat Philips eine Kundendienst-Zentrale eingerichtet, die für alle Wartungs- und Serviceaufgaben zuständig ist (Telefon 01 43 26 40).

Neue Firmenschriften

Applikationsberichte über den Einsatz der HPLC in der Lebensmittelchemie

Von Hewlett-Packard ist eine 70 Seiten umfassende Sammlung von Applikationsberichten über den Einsatz der HPLC in der Lebensmittel-Analytik erschienen.

Das Buch beginnt mit einem Übersichtsbericht der bisher erschienenen Artikel zur Anwendung der HPLC im Lebensmittelbereich. Die verschiedenen Applikationsberichte behandeln Analysen von Kohlehydraten, Proteinen, Lipiden, Vitaminen, Aroma-, Farb- und Konservierungsstoffen, Antibiotika, Pestiziden usw.

Für den Lebensmittelchemiker ist diese Sammlung auch deshalb von grossem Wert, weil die einzelnen Methoden detailliert beschrieben und damit leicht nachvollziehbar sind.

Die Applikationssammlung «Food-Applikator» ist kostenlos bei Hewlett-Packard (Schweiz) AG, erhältlich. **Leserdienst 38**

Neue Broschüre über Wacker HDK® als Verdickungsmittel

In einer neuen Broschüre gibt die Wacker-Chemie GmbH, München, einen Überblick über die vielseitigen Einsatzmöglichkeiten ihrer pyrogenen hochdispersen Kieselsäure Wacker HDK® als Verdickungsmittel.

Neben den üblichen technischen Daten informiert die Broschüre anschaulich über die Wirkungsweise von pyrogenen hochdispersen Kieselsäure. **Leserdienst 39**

Beckman-Broschüre über Spektralphotometer für die klinische Chemie

Eine 8seitige bebilderte Farbbroschüre in deutscher Sprache (GR-7361), die ein neues Spektralphotometer für die klinische Chemie, Modell 42, sowie einen zusätzlichen Pipettor/Diluter und von Beckman entwickelte Reagenzien und Kontrollseren ausführlich beschreibt, ist von Beckman Instruments kostenlos erhältlich.

Konzipiert als Notfall- bzw. Hilfsgerät für das klinisch-chemische Labor, ermöglicht dieses Tischgerät sowohl kinetische als auch Endpunkt-Analysen. Ein eingebauter Mikroprozessor berechnet die Endergebnisse, und ein integrierter Drucker protokolliert die Testparameter, die Probennummer und die Endergebnisse. Im Grundgerät lassen sich bis zu drei Testprogramme speichern. Ausserdem können bis zu fünf zusätzliche Testvorschriften in jedem Memory-Pac™-Steckmodul (Zubehör) gespeichert werden. Bei Abruf des gewünschten Testprogramms am Tastenfeld stellt sich das Modell 42 automatisch ein. Sämtliche Geräteparameter werden durch den Mikroprozessor automatisch überprüft.

Für das Modell 42 stehen folgende Methoden zur Verfügung: ALP, AST, ALT, CK, G-GTP, HBD, Albumin, Amylas, Bilirubin, Harnstoff-N, LDH, Kalzium, CO₂, Cholesterin, Kreatinin, Glukose, Phosphor, Gesamteiweiss, Triglyzeride, Harnsäure und HDL-Cholesterin. Für diese Methoden ist ebenfalls eine komplette Palette von Reagenzien und Kontrollseren verfügbar.

Das Modell 42 kann durch den Anwender selbst gewartet werden. Mit einem als Zusatz erhältlichen Labor-Schnellservice-Kit (RAPID Kit), der einen Satz aller wichtigen Austauschteile enthält, lässt sich diese Wartung schnell und einfach durchführen.

Leserdienst 40

Atomspektroskopie

Ein Verzeichnis von 18 Sonderdrucken und Applikationsberichten aus verschiedenen Gebieten der Atomspektroskopie ist von der Dr. W. Ingold AG, Urdorf, erhältlich.

Die Themen reichen von Blei im Blut bis zu Magnesium in Gusseisen, die Methoden von flammenloser Atomabsorption bis ICP-AES. **Leserdienst 41**

Neue JCE-Berichte über Eckardt-Mess- und Regeltechnik

Ab sofort steht ein handliches, 140 Seiten starkes Nachschlagewerk über die Eckardt-Neuheiten zur Verfügung. Der neue ICE-Bericht VII enthält eine Fülle von Informationen über sämtliche wichtigen Eck-

ardt-Geräte und Systeme. Die Berichte sind farbig illustriert und umfassend dokumentiert.

Sicher ein geeignetes Hilfsmittel für den Einsatz von Mess- und Regelgeräten.

Verlangen Sie den Bericht mit:

Leserdienst 42

Neue Firmenadresse

Confarma AG, Muttenz

Die chemischen Dienstleistungslaboratorien dieses Unternehmens werden ab Mai in neue, grosszügig ausgestattete Räume an der Fabrikstrasse 2 in Allschwil (BL) verlegt.

So kann das wissenschaftliche Dienstleistungsangebot dieses Unternehmens, das zusammen mit den deutschen Tochtergesellschaften die Gebiete der Arzneimittelanalytik, der Humanpharmakokinetik, der Mikrobiologie, der biologischen, pharmakologischen und toxikologischen Prüfungen umfasst, erweitert werden.

Das Unternehmen, das 1972 mit einem Angestellten begann, beschäftigt heute etwa 40 Mitarbeiter und hält ständig ca. 30000 Versuchstiere. Die Laboratoriumsfläche beträgt gesamthaft über 2700 m².

Berichte, Informationen

Öffentliche Vorlesungen an der ETH Zürich

Die Eidgenössische Technische Hochschule Zürich bietet auch im kommenden Sommersemester jedermann Gelegenheit, verschiedenste Vorlesungen und Kurse zu besuchen. Als Auszug aus dem grossen 300-seitigen 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 (27.4. bis 30.4.1981 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 Einschreibformular zugestellt wird.

Die Einschreibegebühr beträgt Fr. 8.– pro Vorlesungsstunde, Fr. 12.– pro Praktikumswochenstunde für das ganze Semester. Der Veranstaltungsbesuch bis Ende der zweiten Semesterwoche ist ohne Einschreibung gestattet.

Chemie-Wirtschaft

Neue SGCI-Fachgruppe

Innerhalb der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) ist soeben eine Fachgruppe «Diagnostica und Diagnosticgeräte» gegründet worden. Sie umfasst Hersteller und Importeure von Stoffen, welche ausserhalb des menschlichen oder tierischen Körpers zur Erkennung von dessen Zustand oder Funktion dienen (Diagnostica), sodann von Geräten, welche mit Diagnostica zusammenwirken (Diagnosticageräte).

Der Gruppe geht es vor allem darum, die gemeinsamen Interessen gegenüber Behörden sowie auf internationaler Ebene (im Rahmen des europäischen Dachverbandes) wahrzunehmen. Die Gruppe steht SGCI-Mitgliedfirmen, die sich auf diesem Bereich betätigen, offen. *IC*

Bericht über das Geschäftsjahr 1980 bei Sandoz

Der Verwaltungsrat der Sandoz AG hat an seiner Sitzung vom 19. März 1981 die Ergebnisse des Geschäftsjahres 1980 zur Kenntnis genommen.

Der Konzernumsatz nahm um 10,3% auf Fr. 4900 Mio. zu.

Die Währungsentwicklung hat das Konzernergebnis positiv beeinflusst. Im Gegensatz zum Vorjahr waren keine Bewertungsverluste aus Wechselkursveränderungen zu verzeichnen. Der Konzerngewinn erhöhte sich von Fr. 173 Mio. auf Fr. 202 Mio.

Der Cash Flow verbesserte sich um Fr. 56 Mio. auf Fr. 488 Mio. Die Investitionen lagen mit Fr. 257 Mio. über dem Niveau der Vorjahre. Sie konnten vollständig aus den Abschreibungen finanziert werden, die sich auf Fr. 286 Mio. beliefen.

Für Forschung und Entwicklung wurden Fr. 415 Mio. bzw. 8,5% des Konzernumsatzes aufgewendet.

Die Zahl der Mitarbeiter im Konzern stieg um 139 auf 35459.

Im Stammhaus waren die Umsätze erneut leicht rückläufig. Mit Fr. 81,0 Mio. verharrt der Reingewinn auf dem Niveau des Vorjahres. Der Verwaltungsrat wird der Generalversammlung der Aktionäre die Ausschüttung einer unveränderten Dividende von brutto Fr. 65.– pro Aktie im Nennwert von Fr. 250.– resp. von brutto

Fr. 13.– pro Partizipationsschein im Nennwert von Fr. 50.– beantragen.

Die Generalversammlung findet am Freitag, den 15. Mai 1981, im Grossen Festsaal der Mustermesse in Basel statt.

Geschäftsergebnis der Reichhold Chemie AG, Hausen

Die auf den Gebieten Kunstharze, Chemikalien sowie Farben und Lacke tätige «Reichhold Chemie AG», Hausen, meldet für das Geschäftsjahr 1979/1980 (30.9.) einen verminderten Reingewinn von 475000 (nach 880000) Fr. und einen um 2,292 Mio. Fr. auf 4,864 Mio. Fr. gestiegenen cash flow. Diese Diskrepanz kommt durch eine korrigierende Abschreibung auf die Auslandsbeteiligungen in Höhe von 2,2 Mio. Fr. zustande, die wohl aufgrund der unbefriedigenden Resultate der «Reichhold Chemie AG», Offenbach, vorgenommen wurde.

Die schweizerische Firma erzielte einen Umsatz von 61 Mio. Fr. (+22%). Der konsolidierte Gruppenumsatz nahm um 13% auf 208 Mio. Fr. zu, und der Betriebsgewinn der europäischen Gruppe (Teil der amerikanischen «Reichhold Chemical Inc.» in White Plains/N.Y.) betrug 1,224 Mio. Fr., während man im Vorjahr noch einen Verlust von 0,9 Mio. Fr. hatte ausweisen müssen. Der Ausbau des Werkes wurde mit einer Investition von 2 Mio. Fr. bei 1,8 Mio. Fr. Abschreibungen weiter fortgesetzt.

Da sich die Gruppe auf stabile Abnehmermärkte stützt, wird die weitere Entwicklung positiv beurteilt. Bei der deutschen Tochtergesellschaft rechnet man allerdings noch nicht mit einem befriedigenden Resultat. *EC*

Deutsche Chemie: Mengenrückgang drückt auf Umsatz

Der mässige Umsatzzuwachs, den die deutsche chemische Industrie vorweisen kann, ist, von wenigen Ausnahmen abgesehen, fast nur auf Preiserhöhungen zurückzuführen. Allgemein flachte die Kapazitätsausweitung ab, erhöhten sich die Herstellungskosten und beeinträchtigten die Konkurrenzfähigkeit. Mit diesen Tatsachen, einem sicheren Auslandsdefizit der Bundesrepublik und ihrer mehr 7- denn 6% igen Teuerungsrate sieht auch die che-

mische Industrie den kommenden Lohnforderungen besorgt entgegen. Niemand wagt auszusprechen, dass neben dem rohstoffbedingten Kostenauftrieb (eine internationale Erscheinung) die masslos steigende Soziallast die Rentabilität der Unternehmen gefährdet.

Da die Firmenabschlüsse für 1980 zwischen April und Juni dieses Jahres vorgelegt werden, fusst die nachfolgende Hochrechnung teilweise auf den Zahlen des Dreivierteljahres. BASF, Ludwigshafen, schloss 1979 mit einem Weltumsatz von rd. 28 Mrd. DM ab, 1980 waren es 29,991 Mrd. DM = +7%; die ersten 9 Monate kamen auf 22,14 (Vergleichszeit 1979: 20,62) Mrd. DM = +7,4%. Die Gruppe erzielte mit 27,731 Mrd. DM +7,1%; ihr Ergebnis vor Ertragssteuern minderte sich gegenüber 1979 um -25,4% und kam auf 1,271 (1,703) Mrd. DM. Die Investitionen in Sachanlagen stiegen programmgemäss auf 1,841 (1,811) Mrd. DM = +1,7%; hier wird eine «Vorwärtsstrategie» verfolgt. Das Umsatzplus der AG zeigte mit 2,9% Zunahme 12,5 (12,1) Mrd. DM, das Inland erbrachte um 2,2%, das Ausland um 3,5% mehr. Der Gewinn vor Steuern sank auf 744 (994) Mio. DM = -25,2%. Die Investitionen wurden hier auf 811 (887) Mio. DM zurückgenommen (-8,6%). Der Personalaufwand stieg um 4,4% weiter an.

Bayer, Leverkusen, wird im Weltumsatz, ausgenommen das 4. Quartal brachte eine Sensation, die 30 Mrd. Marke ebenfalls verfehlen. 1979 waren es rund 26 Mrd. DM. Die Zunahme dürfte 1980 um 10% liegen. Im Dreivierteljahr 1980 erreichte Bayer-Welt 21,68 (19,67) Mrd. DM Umsatz = +10,2%; hiervon entfielen 6,63 (6,40) Mrd. DM = +3,6% (+15,2%) auf das 3. Quartal. Der Gewinn vor Steuern betrug 1,06 (1,17) Mrd. DM, so dass er um 9,9% (+43,5%) unter der Vergleichszeit 1979 lag. Die 2,5 Mrd. DM Investitionen in Sachanlagen haben ihren Schwerpunkt im Ausland; so werden in den USA Mobay und Miles ausgebaut und die Werke in Brasilien und Argentinien. Der AG-Umsatz nahm um 5,4% (+14,8%) auf 9,14 (8,67) Mrd. DM zu, davon Inland 3,45 (3,34) Mrd. DM sowie 5,69 (5,33) Mrd. DM Export, dessen Quote auf 62,2 (61,2)% anstieg. Das 3. Quartal hatte einen Umsatz-

rückgang hinzunehmen: 2,63 (2,77) Mrd. DM = -5% (+17,6%). Er traf mit -5,5% (+22,3%) den Export stärker als das Inland mit -4,2% (+10,7%). Die Verkaufsmenge war in fast allen Sparten rückläufig. Der Gewinn vor Steuern stellte sich auf 653 (689) Mio. DM = -5,2 (+31)%. Das Kostenbild belastete höhere Aufwendungen für Personal, Energie, Rohstoffe und abnehmende Kapazitäten.

Für Hoechst, Frankfurt/M., setzte sich die gute Entwicklung von 1979 eigentlich in den drei ersten Quartalen 1980 fort, ohne das übliche «Sommerloch». Mit +11,7% schloss die Gesellschaft bis Ende September am besten ab.

Die chemische Industrie der Bundesrepublik erwirtschaftete 1979 einen Umsatz von 102,4 Mrd. DM; für 1980 kann man einen Abschluss von 108 Mrd. DM einsetzen, das sind nicht ganz 6% Zunahme, ein Ergebnis, das relativ zufriedenstellend wirkt. Weit niedriger wird jedoch der Gewinn vor und nach Steuern ausfallen, besonders aber der Ertrag. Manche Firmen werden die Vorjahresdividende halten können, andere schmerzhaft Abstriche machen müssen.

Was verspricht das Jahr 1981? Auf alle Fälle eine geringere Umsatzentwicklung, erhöhte Rohstoffpreise, wachsende Lohn- und Sozialausgaben, unzureichende Kapazitätsauslastung und mit Sicherheit schmalste Gewinne. Die bevorstehende Tarifrunde wird für die Chemie, ohne zu dramatisieren, schicksalhafte Bedeutung haben; die Vereinbarungen sollten nicht höher als die Wachstumsrate des Sozialprodukts ausfallen, um die Aufrechterhaltung der Investitionstätigkeit zu gewährleisten. Die Voraussagen über die Höhe des Wachstums klaffen auseinander; sie liegen zwischen zwei und vier Prozent. *D. de St.*

Bericht über das Jahr 1980 bei Hoechst

Der Geschäftsverlauf von Hoechst war in den einzelnen Quartalen des Jahres 1980 sehr unterschiedlich. Nach einem guten Jahresbeginn schwächte sich die Nachfrage nach unseren Produkten auf einer Reihe von Arbeitsgebieten zunehmend ab. In den Sommermonaten waren der Absatz und die Kapazitätsauslastung schliesslich aussergewöhnlich niedrig. Im 4. Quartal ist der Umsatz saisonal bedingt dann wieder angestiegen. Insgesamt hat sich die Geschäftsentwicklung zum Jahresende hin auf niedrigem Niveau stabilisiert.

Nach den bisher zur Verfügung stehenden Zahlen erreichte der Weltumsatz eine Höhe von 29,746 Mia. DM. Das ist gegenüber 1979 eine Steigerung von 2,666 Mia. DM entsprechend 9,8%. Dabei ist der Umsatz im Ausland mit 12,8% wesentlich stärker als im Inland gestiegen, bei dem die Zuwachsrate 3,8% betrug.

Eine erhebliche Umsatzverbesserung konnte insbesondere in Asien, Afrika und Australien erzielt werden. In den Ländern der Europäischen Gemeinschaft liegt der prozentuale Umsatzanstieg wie in der Bundesrepublik Deutschland unter dem Durchschnitt. Die allgemeine Konjunkturabschwächung zeigt sich hier ebenso wie in den USA, der Mengenabsatz blieb unter dem Vorjahr.

Wenig konjunkturrempfindlich waren die Arbeitsgebiete Pflanzenschutz, Pharma, Anlagenbau, Reproduktionstechnik und Industriegase, sie sind überdies kaum vom Rohöl abhängig. Stark betroffen von den Verteuerungen des Rohöls und der petrochemischen Vorprodukte waren vor allem die Geschäftsbereiche Organische Chemikalien, Kunststoffe und Fasern. Auf diesen Gebieten herrschte in der zweiten Jahreshälfte starker Mengen- und Preisdruck.

Der Umsatz der Hoechst AG wuchs um 4,3% auf 11,162 Mia. DM. Die Zunahme geht auf höhere Verkaufspreise zurück, die wegen der Preiserhöhungen für Rohstoffe, Energien und Dienstleistungen sowie aufgrund höherer Personalkosten notwendig waren. Ein voller Ausgleich wurde allerdings nicht erreicht.

Der Mengenabsatz sank um 1,9% gegenüber 1979. Die Kapazitätsauslastung be-

trug im 4. Quartal 72%. Der Jahresdurchschnitt lag bei 77%, im Vorjahr bei 82%.

Trotz dieser Belastungen weist die Hoechst AG einen nahezu unveränderten Gewinn vor Steuern von 905 Mio. DM aus. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass mit der Erhöhung des Eigenkapitals die Finanzschulden und damit der Zinsaufwand gesenkt werden konnten und die Preissteigerungsrücklage entsprechend den gesetzlichen Vorschriften vermindert wurde.

Der Vorstand wird den Gewinnverwendungsvorschlag in der Aufsichtsratssitzung am 29.4.81 vorlegen. Das erzielte Ergebnis lässt eine angemessene Rücklagenzuführung und eine unveränderte Dividende von 7,- DM pro Aktie zu.

Wegen der Erhöhung des Grundkapitals im Jahr 1980 ist hierfür eine Dividendensumme von 298 Mio. DM notwendig. Im Vorjahr waren es 259 Mio. DM.

Für Hoechst Welt steht zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch kein endgültiges Ergebnis fest.

Zum Beginn des Jahres 1981 hat sich die Nachfrage gegenüber dem 4. Quartal 1980 etwas verstärkt. Der Umsatz liegt jedoch deutlich unter dem hohen Niveau des vergleichbaren Vorjahreszeitraums. Rohstoffe und Energien sind weiter teurer geworden und machen Anpassungen unserer Verkaufspreise erforderlich.

Tabelle 1: Hoechst Welt

Umsatz (Mio. DM)	1980	1979	Veränderung gegenüber Vorjahr	
			absolut	in %
Gesamt	29 746	27 080	+ 2666	+ 9,8
Inland	9 261	8 921	+ 340	+ 3,8
Ausland	20 485	18 159	+ 2326	+ 12,8
Ergebnis	Zahlen liegen noch nicht vor.			

Tabelle 2: Hoechst AG

Umsatz (Mio. DM)	1980	1979	Veränderung gegenüber Vorjahr	
			absolut	in %
Gesamt	11 162	10 704	+ 458	+ 4,3
Inland	5 375	5 182	+ 193	+ 3,7
Ausland	5 787	5 522	+ 265	+ 4,8
Exportanteil	51,8 %	51,6 %		
Gewinn vor Steuern (Mio. DM)	905	907	- 2	- 0,2
in % vom Umsatz	8,1 %	8,5 %		
Belegschaft				
Personalaufwand (Mio. DM)	3 085	2 966	+ 119	+ 4,0
(ohne Pensionsfonds)				
Personalbestand	61 332	61 535	- 203	- 0,3
(jeweils am Jahresende)				
Investitionen (Mio. DM)				
Sachanlagen	585	488	+ 97	+ 19,9
Beteiligungen	122	243	- 121	- 49,8
Abschreibungen auf Sachanlagen (Mio. DM)	640	669	- 29	- 4,3

Forschung, Wissenschaft

Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie

II. Experimente zu diesem Thema*

Gion Calzaferri

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9

Abstract

Experiments carried out by the author and his group during the last three years are described. Since the combination of thermochemical and photochemical reactions can lead to a higher efficiency than photochemical reactions alone, I explain the principle of thermochemically charging an accumulator. Finding selective electrodes is not only important for photogalvanic cells as e.g. the iodine/iron system. We have found that the silver/silverchloride/chlorine system also works only due to selective electrodes. Silverchloride undergoes a photoredox reaction which leads to a very good storage capacity: $\text{Ag, AgCl} \mid \text{HCl}(1\text{m}) \mid \text{Cl}^-$, $\frac{1}{2} \text{Cl}_2$, $E^\circ 1.14$ Volt. After irradiation of a silvercation exchanged zeolite in a 0.2 m NaCl, 0.05 m HCl electrolyte, we have measured short circuit potentials of 1.1 Volt and currents of e.g. 0.1 mA/cm² at 700 mV between a carbon and a silver electrode. In another experiment we found that methylviologene in a deoxygenated solution of a citric acid buffer can be reduced by irradiating with a mercury or xenon high pressure lamp through a pyrex filter without adding any other component. Heterogeneous photoredox systems, in which the photosensitive part is a semiconductor, seem to be among the most promising systems for converting solar energy into chemical energy. We have studied photochemical properties of vacuum deposited films of sintered and doped iron(III)oxide. From the wavelength dependence of the photopotentials we know that photoactivity of the electrochemical cell starts at the same wavelength (600–650 nm) as the absorption of light and the photoconductivity of vacuum deposited films. Open circuit potentials of about 400 mV have been observed with the visible radiation from a 150 Watt xenon lamp. Another interesting question is whether $d-\pi^*$ transitions which occur along a well defined intramolecular axis may be used in order to achieve an organized charge redistribution under irradiation. Therefore, we have analyzed $d-\pi^*$ transitions of this type and give first results obtained by measuring photocurrents of surface modified tin dioxide.

1. Einleitung

Die Verwendungsmöglichkeiten von Sonnenenergie sind in den letzten Jahren viel diskutiert worden. Abgesehen von den verhältnismässig kleinen Beiträgen an Gezeiten-, geothermischer und Kern-Energie, ist die Sonne der einzige Energielieferant für unseren Planeten. Die Frage ist also, ob und wie wir die einfallende Leistung in vermehrtem Umfang ausnützen können.

Nach einer Phase der Ablehnung, die vor allem auf dem Argument der zu geringen Leistungsdichte, der sehr niedrigen Preise heute verfügbarer Energieträger und wohl auch auf etwas Phantasielosigkeit beruhte, beginnt sich immer mehr die Einsicht durchzusetzen, dass vermehrte Nutzung der Sonnenenergie zu sinnvollen Technologien führen kann. Wenn wir bedenken, dass ein guter Teil unseres Energieverbrauchs dezentralisiert erfolgt, dass die Photosynthese die ganze Nahrungsmittelkette aufrecht erhält und dass auch unsere fossilen Energievorräte aus dieser Quelle stammen, dass Klima und Beleuchtung der Erde durch die einfallende Sonnenstrahlung bestimmt sind, die übrigens auch unsere Wasserkraftwerke antreibt, so ist offensichtlich, dass der Einwand der zu geringen Leistungsdichte gegen die Nutzbarkeit dieser Strahlungsenergie global betrachtet nicht richtig sein kann. Voraussetzung für eine vermehrte Nutzung in grossem Massstab sind allerdings je nach Klima technisch hoch bis sehr hoch entwickelte Systeme, sowohl für die Umwandlung als auch für die Speicherung der einfallenden Leistung. In Abb. 1 ist ein Vergleich zwischen dem Weltleistungsbedarf

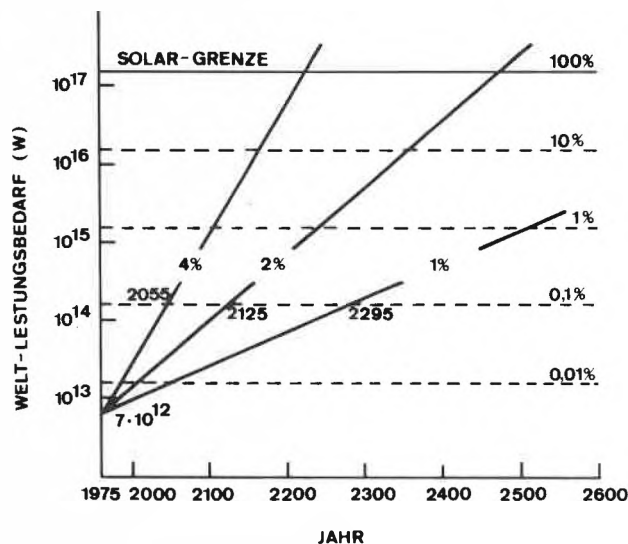


Abb. 1: Vergleich zwischen dem Weltleistungsbedarf in Watt und der Solargrenze bei 1-, 2- und 4%igem Wachstum.

* Zusammenfassung des gleichlautenden Vortrags vor der Berner Chemischen Gesellschaft, 4. Februar 1981. Teil I: *Chimia* 32 (1978) 241.

bedarf in Watt und der Leistung mit der die Sonnenstrahlung auf die Erdatmosphäre auftrifft (Solar-Grenze) als Funktion der Jahreszahl dargestellt [1]. Noch liegt der Weltleistungsbedarf um mehr als vier Zehnerpotenzen unter der Solar-Grenze. Er hat aber beinahe die in der Photosynthese umgewandelte Sonnenstrahlung erreicht.

Bei 4%igem exponentiellem Wachstum wird bereits Mitte des nächsten Jahrhunderts die 10^{00} -Grenze überschritten. Es gibt Befürchtungen von Klimafachleuten, dass in diesem Bereich die verursachte Wärmeverschmutzung zu so schwerer Klimabeeinflussung führen könnte, dass wir vielleicht besser das Experiment, in dieses Gebiet vorzustossen, gar nicht erst machen. Gleichgültig, wo genau die Grenze für eine tragbare Wärmeverschmutzung anzusetzen ist, erinnert diese Überlegung daran, dass unser Planet von endlicher Grösse ist, und dass dadurch dem technischen Spielraum unserer Möglichkeiten gewisse Randbedingungen auferlegt sind. Dieser Spielraum wird in bezug auf den Energieverbrauch wesentlich grösser, wenn es gelingt, viel bessere Technologien für die Nutzung der konventionellen Energieträger und für die Nutzung der Sonnenenergie zu entwickeln. Was uns heute für die Nutzung der Sonnenenergie vor allem fehlt, sind genügend gute Speichersysteme. Hier handelt es sich um ein altes Problem der Menschheit, dem man als Kind vielleicht zum ersten Mal bei der Geschichte der sieben fetten und der sieben mageren Jahren begegnet. – Gute Energiespeicher sind chemische Verbindungen wie Holz, Kohle, Erdöl, Erdgas, Methanol, Ammoniak, Wasserstoff usw. [2, 3]. Diese Verbindungen setzen beim Verbrennen mit Sauerstoff in einer Flamme, oder viel besser in einer Brennstoffzelle [4, 5], ihre Energie frei, die dann für Arbeitsleistung oder für Heizzwecke genutzt werden kann. Eine andere Form der chemischen Energiespeicherung findet in Akkumulatoren statt. Der Vorteil der Akkumulatoren liegt in ihrer hohen technologischen Reife in bezug auf den Ladevorgang. Dieser Vorteil muss durch den Nachteil verhältnismässig geringer Energiedichte bezahlt werden [6, 7]. Abgesehen von der Photosynthese, die ohne unser Zutun im Laufe der Jahrtausende riesige Lager an fossilen Brennstoffen bereitgestellt hat, gibt es heute erst eine Art der chemischen Speicherung von Lichtenergie, die für viele nützliche Kleinanwendungen bereits in grosser Zahl eingesetzt wird, nämlich den Bleiakкумуляtor in Kombination mit Siliziumzellen als Stromgeneratoren. Dieses System ist technologisch so hoch entwickelt, dass weitere Forschung vor allem der Senkung von Fertigungs- und Materialkosten sowie der Vergrösserung der Speicherdichte dienen kann [8, 9]. Bleiakumulatoren werden für etwas grössere Anwendungen bald durch Natrium/Schwefel-Batterien ersetzt. Da die Erdkruste zu etwa 25% aus Silizium besteht und weil sowohl Natrium als auch Schwefel weitverbreitete Elemente sind, ist auch bei umfangreichem Einsatz von

Siliziumzellen und Natrium/Schwefel-Batterien mit keinen Rohstoffbeschaffungsproblemen zu rechnen.

In Abb. 2 ist die Montage eines Kollektors aus Siliziumzellen auf dem Maiensäss unserer Familie auf 1700 m ü. M. in Brigels (GR) abgebildet.



Abb. 2: Montage eines Kollektors mit $\frac{1}{3}$ m² Siliziumzellen, 16,1 V – 2,05 A.

Die Leistung des kleinen Generators, der mit $\frac{1}{3}$ m² Siliziumzellen bedeckt ist, beträgt bei voller Sonnenbestrahlung etwa 33 Watt. In einem Jahr liefert er in dieser Gegend somit mindestens 50 kWh. Das ist mehr als wir für die Beleuchtung der Hütte brauchen, in der eine 40-Watt und fünf 10-Watt-Glühlampen sowie eine 13-Watt-Leuchtröhre installiert sind. Die einfallende Leistung wird in einem verlustarmen Bleiakкумуляtor mit einer Speicherkapazität von etwa 3 kWh, der in einer 1 m tiefen Grube vor dem Stall versenkt ist, gespeichert. Dadurch sind genügend konstante Temperaturverhältnisse gewährleistet. Ob das bereits unsere Energiezukunft ist? Wohl kaum in dieser Form, ausser für Spezialanwendungen. Anhaltend günstige Preisentwicklung sowie neue Technologien zur Fertigung von Siliziumzellen [9] und neue Akkumulatoren [7] werden aber schon bald dazu führen, dass etwas abgelegene Häuser und kleinere sonnige Gemeinden ihren Strombedarf auf diese Weise decken. Auf jeden Fall arbeitet das System bereits so gut, dass es sich lohnt, seinen Funktionsmechanismus anzuschauen und daraus eventuell weitere Entwicklungsmöglichkeiten abzuleiten.

Die Siliziumzelle besteht aus einer etwa $\frac{1}{2}$ μ m dicken hochdotierten n-leitenden Schicht und einer 200 bis 300 μ m dicken p-leitenden Schicht, auf die eine Metallelektrode und ein Kontaktfinger aufgedampft sind [8]. Die Siliziumzellen sind beinahe schwarz, decken also den ganzen sichtbaren Bereich ab. Durch Absorption eines Lichtquants wird ein Loch-Elektron-Paar erzeugt. Infolge des elektrischen Feldes, das an der n/p-Grenzschicht besteht, wandert das Loch an die Metallelektrode und das Elektron an den Kontaktfinger. In zahlreichen Arbeiten ist gezeigt worden, dass es möglich ist, den n/p-Kontakt durch ein wässriges Red/Ox-

System zu ersetzen [10]. Es ist denkbar, dass die Entwicklung dieser Möglichkeit zu einer Senkung von Fertigungskosten führen kann. Auf dem zweiten Teil von Abb. 3 ist das zur Zeit kommerziell erhältliche Speichermedium erklärt. Die Speicherwirkung des Bleiakkumulators besteht darin, dass Blei und Bleidioxid in Schwefelsäure gegenüber Bleisulfat energiereichere Verbindungen sind. Beim Entladeprozess wird Blei in Bleisulfat umgewandelt. Dabei fließen pro Atom zwei Elektronen durch den Draht und zwei Protonen durch die Lösung an die Bleidioxidelektrode, wobei Bleisulfat und Wasser entstehen.

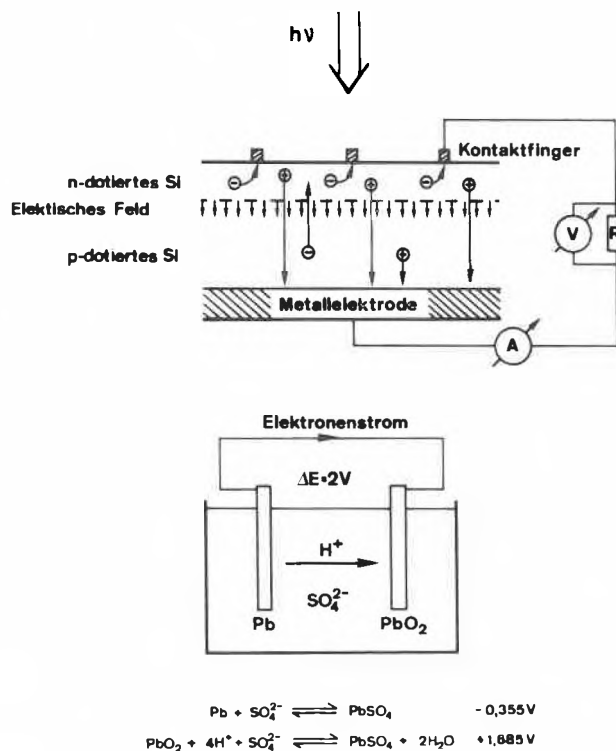


Abb. 3: Funktionsweise einer Siliziumzelle und eines dazugehörigen chemischen Speichers.

Betrachten wir das System als Ganzes, die Siliziumzelle und den Bleiakkumulator, so ist klar, dass eine Speicherung von sichtbarem Licht in Form von chemischer Energie mit einem Speicherwirkungsgrad [3] von gegen 10% bezogen auf das ganze Spektrum der Sonnenstrahlung erreicht wird. Es ist also bewiesen, dass ein solches System zyklisch und mit besserer Ausbeute als die Photosynthese funktioniert und auch im Winter Lichtenergie in chemische Energie umwandeln kann. Die Hauptprobleme sind, dass Akkumulatoren wegen ihrer relativ geringen Energiedichte noch keine idealen Speichersysteme darstellen und dass die Fertigung von Siliziumzellen noch immer teuer ist. Zudem dürfen wir ohne weiteres eine praktisch realisierbare Limite von etwa 16% für den Speicherwirkungsgrad erwarten [3]. Dieser Limite nähert sich die Kombination Siliziumzelle/Akkumulator erst zu etwa 3/5. Der maximale

theoretische Wirkungsgrad beträgt für Einstufenprozesse etwa 30% und für Zweistufenprozesse etwa 41%. Während Siliziumzellen bei diffuser Beleuchtung schlecht arbeiten, funktioniert die Photosynthese unter diesen Bedingungen noch gut. Weil molekulare Absorptionszentren für photochemische Reaktionen verantwortlich sind, darf man erwarten, dass es auch hier gelingen wird, Reaktionen zu finden, die bei diffuser Beleuchtung noch mit guter Quantenausbeute ablaufen. Die folgende Entwicklung, die unter dem Namen «Quantum Harvesting» bekannt geworden ist, wird vielleicht zu einer wesentlichen Reduktion von Halbleitermaterialkosten und zu einer Steigerung der Effizienz bei diffuser Beleuchtung führen [11, 12]: In einer durchsichtigen Kunststoffplatte oder in einer Glasplatte mit einem möglichst hohen Brechungsindex wird ein fluoreszierender Farbstoff gelöst. Die Farbstoffmoleküle oder Komplexe absorbieren auch diffus auftretendes Licht und emittieren dieses nach kurzer Zeit wieder. Als Folge der Totalreflexion kann das emittierte Licht nicht mehr zur Platte heraus und gelang schliesslich auf die photovoltaische Zelle.

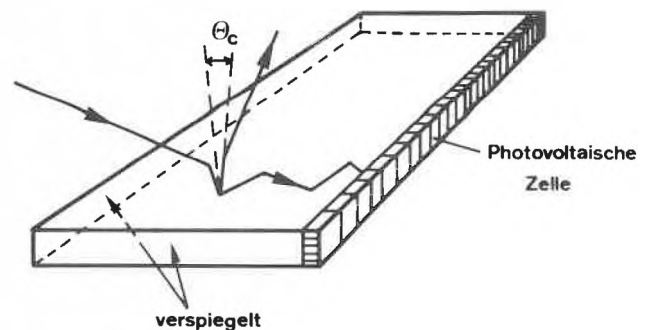


Abb. 4: Konzentrador für diffuses Licht [11].

Die maximale Aufkonzentrierung ist gegeben durch das Verhältnis der Fläche des auftreffenden Lichts zu jener der Photozelle. Einer der Verlustmechanismen besteht darin, dass innerhalb eines kritischen Winkels θ_c emittiertes Licht nicht total reflektiert wird. Für eine Platte mit einem Brechungsindex von 1.5 beträgt dieser Verlust 25%. Mit grösser werdendem Brechungsindex wird er nach bekannter Gesetzmässigkeit immer kleiner [11]. Vermutlich können optimale Systeme am besten mit lichtechten organischen Fluoreszern aufgebaut werden. Zur Ausschaltung von Degradation ist möglichst gute Isolation gegen Luftsauerstoff anzustreben.

2. Einige Experimente, die in unserem Labor ausgeführt wurden oder die zur Zeit im Aufbau sind

Die Kombination thermochemischer Reaktionen mit photochemischer Umsetzung kann zu wesentlich grösserem Wirkungsgrad führen als dies mit nur einem der beiden Systeme möglich ist. Es soll deshalb zunächst das Prinzip eines ganz einfachen thermochemischen

Experiments erklärt werden, das wir im vergangenen Frühjahr durchgeführt haben.

Aufladen eines Akkumulators durch Destillation

Als Modellsystem dienen Ionen, die in wässriger Lösung in den beiden Oxidationszuständen M^n und $M^{(n+1)}$ vorliegen können. Ein mit Wasser in beliebigem Verhältnis mischbarer Ligand L bilde mit M^{n+1} keinen Komplex, mit M^n hingegen einen sehr stabilen Komplex $M^n L_m$. Unter diesen Voraussetzungen kann zwischen zwei Halbzellen I und II (Abb. 5) eine Potentialdifferenz dadurch aufgebaut werden, dass die Ligandkonzentration $[L]$ in I viel kleiner oder viel grösser ist als in II. Sie ist darauf zurückzuführen, dass sich die beiden Halbzellen in ihrer Konzentration an freiem M^n wesentlich unterscheiden. Im Rahmen dieses einfachen Modellsystems kann der zu erwartende Effekt leicht abgeschätzt werden.

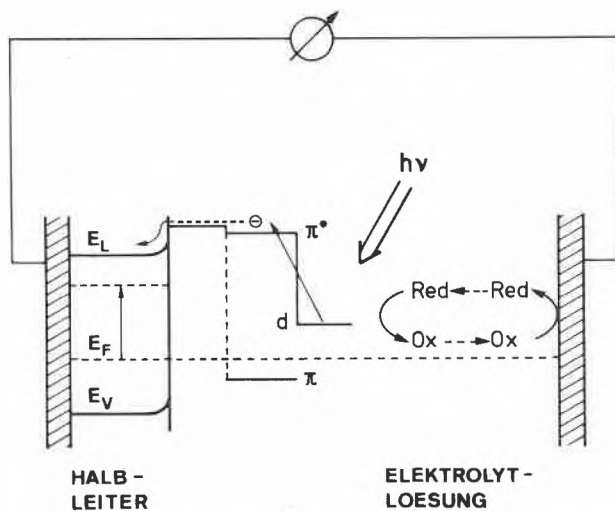


Abb. 5: Halbzellen, zwischen denen infolge unterschiedlicher Ligandkonzentration eine elektrochemische Potentialdifferenz besteht.

Der Reduktionsgrad r in den beiden Halbzellen ist folgendermassen definiert [13, 14, 17]:

$$r_{I,II} = \frac{[M^n]_{I,II} + [M^n L_m]_{I,II}}{M_{I,II}^0}$$

$$\text{mit } M_{I,II}^0 = [M^n]_{I,II} + [M^n L_m]_{I,II} + [M^{n+1}]_{I,II}$$

Unter Verwendung der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{[M^n L_m]}{[M^n][L]^m}$$

folgt für die Potentialdifferenz zwischen den beiden Halbzellen:

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \cdot \left\{ \ln \frac{(1-r_I)r_{II}}{(1-r_{II})r_I} + \ln \frac{1+K[L]_I^m}{1+K[L]_II^m} \right\}$$

Da die beiden Halbzellen symmetrisch aufgebaut sind,

ist es praktisch, L_I und L_{II} bezüglich einer Mittellage L_0 anzugeben.

$$L_I = L_0 - \Delta L$$

$$L_{II} = L_0 + \Delta L$$

Damit das System funktionieren kann, muss K sehr gross sein. Unter dieser Bedingung ist es möglich, die Potentialdifferenz näherungsweise durch folgende Gleichung zu beschreiben:

$$\Delta E_{I,II} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(1-r_I)r_{II}}{(1-r_{II})r_I} + m \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{L_0 - \Delta L}{L_0 + \Delta L}$$

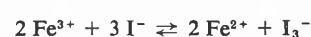
Für ein Verhältnis $(L_0 - \Delta L)/(L_0 + \Delta L) \approx 10^{-3}$ sind für $m = 1, 2, 3$ Potentialdifferenzen von 150 mV, 300 mV, 450 mV zu erwarten.

Beim Entladen ändern die Reduktionsgrade r_I und r_{II} , während ΔL in erster Näherung konstant bleibt. Der Ladeprozess erfolgt dadurch, dass der Ligand L von der Seite grosser $[L]$ -Konzentration auf die Seite kleiner $[L]$ -Konzentration hinüber destilliert wird; dabei bleiben r_I und r_{II} konstant. Das System befindet sich nach zwei Lade/Entlade-Vorgängen wieder im Ausgangszustand. Der maximale Wirkungsgrad einer solchen Zelle kann nach Carnot aus dem Quotienten der Temperaturdifferenz zwischen Destillationstemperatur und Zelltemperatur zur Destillationstemperatur gegeben werden. Falls das System zwischen 15° und 100°C arbeitet, ist der Carnot-Wirkungsgrad ca. 22%.

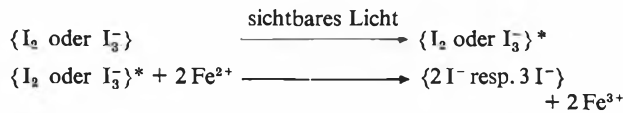
Das Modellsystem, mit dem wir gearbeitet haben, beruht auf der schon lange gemachten Beobachtung [15], dass Acetonitril in wässriger schwefelsaurer Lösung viel stabilere Komplexe mit Cu^+ bildet als mit Cu^{2+} . Aufgrund dieser Tatsache lassen sich in zwei durch eine protonenundurchlässige Membran getrennten Halbzellen mit Cu^0/Cu^+ oder $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ durch unterschiedlichen Gehalt an Acetonitril Potentialdifferenzen von über 200 mV aufbauen. Wie für unser einfaches Modell beschrieben, basiert die resultierende Zellspannung auf einem erheblichen Konzentrationsunterschied an freiem Cu^+ in den beiden Halbzellen. Zwischen ihnen kann so lange ein Strom fließen, der durch einen entsprechenden Protonenfluss kompensiert wird, bis sich die Konzentrationen an freiem Cu^+ angeglichen haben. Ist dieser Punkt erreicht, so wird durch Destillation von Acetonitril von der einen Halbzelle in die andere der Akkumulator wieder aufgeladen. Obwohl dieses $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -System noch nicht zu Anwendungen führen kann, zeigt es einen im Prinzip möglichen Weg, wie Tieftemperaturwärme unter Umständen sinnvoll genutzt werden könnte.

Das Iod/Eisen-System

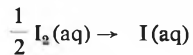
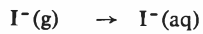
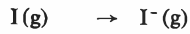
Seit mehr als fünfzig Jahren ist bekannt, dass das Gleichgewicht



durch Belichten nach links verschoben werden kann [16].



Nachdem es uns gelungen war, selektive Elektroden für das Fe^{3+}/Fe^{2+} und das I_3^-/I^- Paar zu finden [17], sind wir daran gegangen, dieses System neu zu untersuchen [18]. In Abb. 6 ist für das Iod eine Enthalpiebilanz bezogen auf Normalwasserstoffelektrode -4.5 eV [19] dargestellt. Die Zahlenwerte zu den Reaktionen



haben wir den Literaturstellen [20, 21] entnommen.

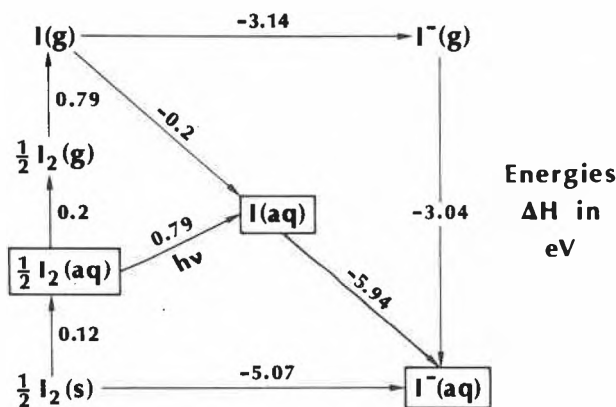
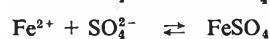
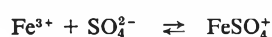
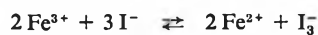


Abb. 6: Iod/Iodid-Enthalpiebilanz.

Aus diesem Schema geht hervor, dass, falls während der Belichtung aquatisierte Iodatome gebildet werden, diese in der Lage sein sollten, Wasser zu oxidieren. Untersuchungen in dieser Richtung scheinen noch keine angestellt worden zu sein. Es ist in wässriger Lösung auch nicht schlüssig bewiesen, dass aquatisierte Iodatome gebildet werden. Das Iod/Eisen-System ist als Ganzes viel komplizierter, als man auf Anhieb vermuten würde. In 0.1 molarer Schwefelsäure müssen mindestens die folgenden Reaktionen berücksichtigt werden:



Eine phänomenologische Beschreibung der Zusammensetzung des Systems im photostationären Zustand ist mit Hilfe der von uns entwickelten Verallgemeinerung des Reduktionsgrades gelungen [14]. Weil die

experimentellen und die theoretischen Ergebnisse erst vor kurzem ausführlich besprochen worden sind [18], will ich sie an dieser Stelle nicht wiederholen. Dank den selektiven Elektroden und weil die thermische Rückreaktion sehr langsam ist, haben unsere Untersuchungen zur effizientesten der bisher bekannten photogalvanischen Zellen geführt. Ihr Wirkungsgrad ist in der heutigen Form für Anwendungen aber noch etwa zwanzigmal zu klein. Bemerkenswert ist, dass wir zur Zeit nicht einsehen können, wie der Photoredoxschritt oder der Redoxschritt bei der langsamen thermischen Rückreaktion in die heute populäre Beschreibung von Elektronentransferreaktionen hineinpasst. In dieser Beschreibung wird ein einfacher Zusammenhang von der Art

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger(0) \cdot \left[1 + \frac{\Delta G}{4\Delta G^\ddagger(0)} \right]^2; \quad \text{Markus [22]}$$

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\Delta G}{2} + \left[\left(\frac{\Delta G}{2} \right)^2 + (\Delta G^\ddagger(0))^2 \right]^{1/2}; \quad \text{Rehm und Weller [23]}$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G + \frac{\Delta G^\ddagger(0)}{\ln 2} \cdot \ln \left[1 + \exp \left(- \frac{\Delta G \cdot \ln 2}{\Delta G^\ddagger(0)} \right) \right]; \quad \text{Agmon und Levin [24]}$$

zwischen der Änderung der freien Enthalpie ΔG beim Schritt der Elektronenübertragung und der freien Aktivierungsenthalpie für diesen Schritt postuliert [25]. $\Delta G^\ddagger(0)$ wird berechnet aus den Barrieren für den Eigenaustausch der Elektronen der beiden Reaktionspartner: $\Delta G^\ddagger(0) = (\Delta G_A^\ddagger + \Delta G_D^\ddagger)/2$. Während die weitgehend äquivalenten Gleichungen von Rehm-Weller und von Agmon-Levin ein grosses experimentelles Erfahrungsmaterial phänomenologisch richtig beschreiben, hat sich die Markus-Vorstellung für den Bereich sehr schneller Reaktionen als falsch erwiesen. Spätestens seit der 1976 erschienenen Arbeit von Efrima und Bixon haben wir gute theoretische Anhaltspunkte dafür, warum diese Theorie im Bereich sehr schneller Elektronenübertragungen zu falschen Voraussagen führt [26].

Noch weniger ist einzusehen, wie die erwähnten Gleichungen die Existenz der von uns gefundenen selektiven Redoxelektroden für die Redoxpaare I_3^-/I^- (Glassy Carbon) und Fe^{3+}/Fe^{2+} (gesintertes dotiertes Zinnoxid) [18] erklären. Es wäre voreilig zu argumentieren, dass abgesehen von noch nicht verstandenen Zwischenschritten die wohlbewährten Vorstellungen ein zutreffendes Bild vermitteln. Wir werden auf weitere Beispiele stossen, die wir zur Zeit nicht auf dieses einfache Konzept zurückführen können.

Photochemische Eigenschaften von gesintertem dotiertem Eisenoxid

Heterogene Photoredoxsysteme, bei denen der photoempfindliche Teil ein Halbleitermaterial ist, spielen bei den Versuchen, Lichtenergie in chemische Energie umzuwandeln, eine ausgezeichnete Rolle [2, 3, 10, 27-35].

In Abb. 7 ist das Prinzip einer Photoredoxreaktion an einer n-dotierten Halbleiterelektrode dargestellt.

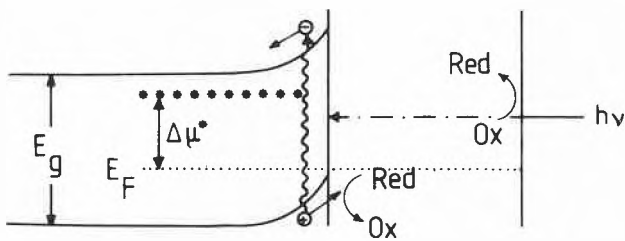


Abb. 7: Prinzip einer Photoredoxreaktion an einer n-dotierten Halbleiterelektrode.

Durch Absorption von Lichtquanten ausreichender Energie werden Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt. Das hat eine Potentialdifferenz $\Delta\mu^*$ zwischen dem Redoxpaar Red/Ox in Lösung und dem Halbleiter zur Folge. Die im Valenzband erzeugten Löcher können Red, das aus der Lösung an die Phasengrenzfläche wandert, oxidieren. Durch Eintauchen einer Gegenelektrode in die Redoxlösung kann unter Belichtung eine Potentialdifferenz beobachtet werden. Der Wirkungsgrad eines solchen Systems hängt im wesentlichen von $\Delta\mu^*$, dem Bandabstand E_g und der Stromquantenausbeute (Anzahl Elektronen, die pro absorbiertes Photon erzeugt werden) ab. Im Gegensatz zu dem vorangehend beschriebenen Iod/Eisen-System ist die Ladungstrennung primär nicht mit einer stofflichen Veränderung verbunden. Sie wird er-

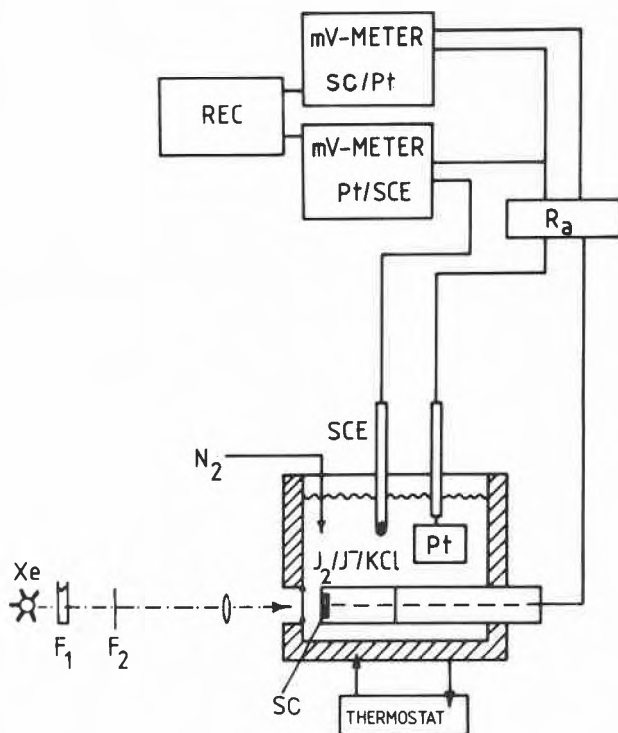


Abb. 8: Experimentelle Anordnung zur Beobachtung von Photoströmen und Photopotentialen an Halbleiteroxiden.

möglicht durch die an der Phasengrenze Elektrolyt/Halbleiter ausgebildete Bänderverkrümmung [27, 41, 42). Der wesentliche Unterschied zu der Siliziumzelle und analogen Systemen besteht darin, dass Stromfluss in jedem Fall mit einer stofflichen Veränderung verbunden ist, so dass es ohne Umweg über eine Elektrolysierereinrichtung im Prinzip möglich ist, an der Kathode z. B. Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff oder andere interessante Redoxprodukte zu entwickeln [27–43]. In Abb. 8 ist die experimentelle Anordnung dargestellt, die wir zur Beobachtung von Photopotentialen und Photoströmen an gesintertem mit 1⁰/₀₀ bis 5⁰/₀₀ SnO₂ oder mit 1⁰/₀₀ CaO dotiertem α -Fe₂O₃ in Gegenwart von Iod/Iodid als Redoxelektrolyt verwendet haben [36].

Xe bedeutet eine 150 Watt Xenon Hochdrucklampe. F_1 und F_2 sind Filter zur Wellenlängenselektion. SC ist die Eisenoxid-Halbleiterelektrode, Ra ein variabler Widerstand und REC ein Zweikanalschreiber. In Abb. 9 sind einige Ergebnisse zusammengestellt, die mit Hilfe dieser Anordnung an gesintertem mit 1⁰/₀₀ CaO dotiertem α -Fe₂O₃ erarbeitet wurden. In den meisten dieser Experimente wurde ein weitgehend linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der relativen Lichtintensität I_{rel} und dem Photopotential η beobachtet, was beim Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren den Erwartungen entspricht [37].

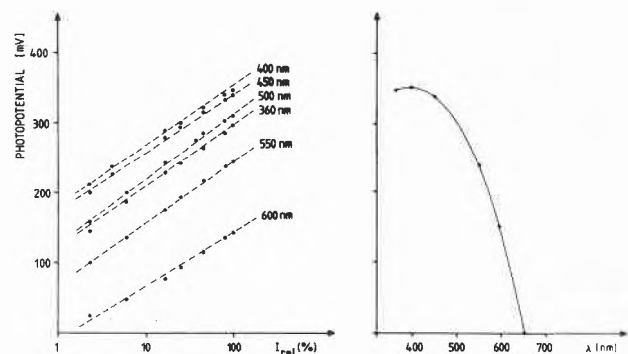


Abb. 9: Photopotential als Funktion der relativen Lichtintensität (100% entsprechen etwa 0,2 W/cm²) bzw. als Funktion der Wellenlänge.

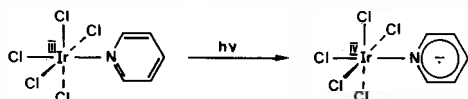
Aus der rechten Seite dieser Figur geht hervor, dass sich die Photoempfindlichkeit über den ganzen sichtbaren Bereich erstreckt. Wir haben beobachtet, dass bei etwa konstanter ionaler Stärke das Ansprechverhalten unserer Elektroden äusserst empfindlich auf die Iod/Iodid-Zusammensetzung des Elektrolytsystems reagiert [36, 40]. Obwohl bereits recht detaillierte qualitative Vorstellungen über die Halbleitereigenschaften von Fe₂O₃ bekanntgeworden sind [37–39], können wir diese Abhängigkeit nicht verstehen. Ein weiteres offenes Problem an diesem interessanten System ist der Einfluss der Dotierung.

Farblose Halbleiteroxide wie TiO_2 , SrTiO_3 , SnO_2 besitzen ein relativ hochliegendes Leitungsband. Elektronen, die in das Leitungsband eines solchen Materials angeregt werden, wirken deshalb stark reduzierend. Aus diesem Grund gibt es zahlreiche Versuche, die Absorption solcher Materialien in den sichtbaren Bereich zu verlegen. Dies muss natürlich geschehen, ohne dass man die Lage des Leitungsbandes absenkt. Wir sind dabei, die folgenden Versuche anzustellen:

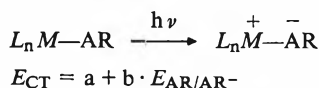
d- π^ Übergang entlang einer wohldefinierten intramolekularen Achse zur Ladungstrennung mit sichtbarem Licht* (44, 45]

Bereits 1957 hat *Chr. K. Jørgensen* die im Iridiumkomplex $[\text{Ir(III)Cl}_5\text{Pyridin}]^{2-}$ auftretende langwellige Absorptionsbande interpretiert als Übergang eines Elektrons vom Zentralatom auf das Pyridin [46]. Ähnliche Elektronenspektren sind später u. a. an Pentamin Ruthenium(II), Pentacyanoferrateisen(II) oder auch an Cu(I) Komplexen mit einem aromatischen Liganden beobachtet worden [47–49]. Solange die Wechselwirkung zwischen den beiden Fragmenten $[\text{Cl}_5\text{Ir(III)}]^{2-}$ und dem Aromaten nicht zu gross ist, kann man erwarten, dass die für die Anregung eines solchen CT-Übergangs benötigte Energie proportional ist zu der Differenz der Redoxpotentiale zwischen den beiden Fragmenten [48].

Schema 1:



Diese Hypothese kann man testen, indem eines der beiden Fragmente konstant gehalten und das andere variiert wird. Dabei muss vorausgesetzt werden, dass Wechselwirkungen mit Lösungsmitteln etwa konstant bleiben. Diese Voraussetzung kann approximiert werden durch Konstanthalten des Metallfragments und Variation des aromatischen Liganden AR.



In Abb. 10 ist der Zusammenhang

$$\Delta E_{M,AR} = E_{CT} - \Delta E_{R_0}$$

dargestellt.

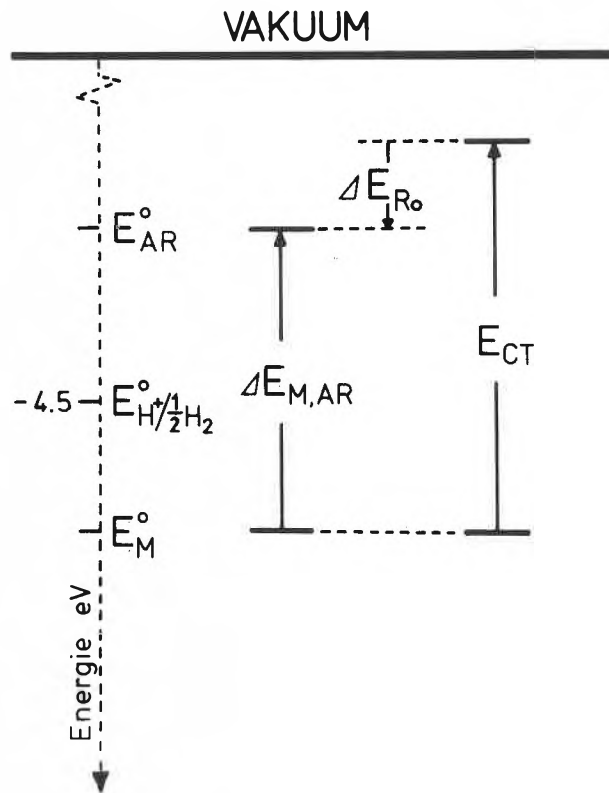
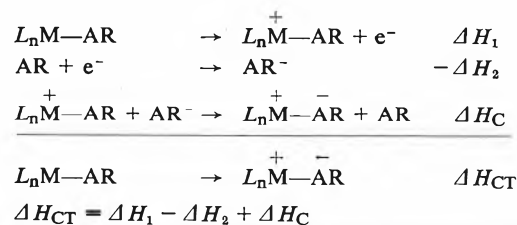


Abb. 10: Zusammenhang zwischen der für den CT-Übergang benötigten Energie und der Differenz der Redoxpotentiale im Grundzustand und im relaxierten CT-Zustand.

Durch Verwendung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$H_j = \mu_j + TS_j$$

kann die Enthalpie ΔH_{CT} als Differenzen in den chemischen Potentialen μ_j ausgedrückt werden.

$$\mu_j = \mu_j^\circ + kT \cdot \ln(f_j c_j) \quad f_j = \text{Aktivitätskoeffizient}$$

H_j hängt also von der Konzentration des Komplexes ab. Diese Konzentrationsabhängigkeit verschwindet nur, wenn entweder die Aktivitätskoeffizienten gleich eins sind, oder wenn ihre Temperaturabhängigkeit vernachlässigt werden darf.

$$\frac{\partial \mu_j}{\partial T} = \frac{\partial \mu_j^\circ}{\partial T} + k \cdot \ln(f_j c_j) + kT \frac{\partial}{\partial T} [\ln(f_j c_j)] = -S_j$$

Falls $\frac{\partial}{\partial T} \ln(f_j c_j)$ vernachlässigt werden darf, gilt

$$H_j = \mu_j^\circ + TS_j^\circ,$$

und H_j ist nicht mehr konzentrationsabhängig. Somit können wir schreiben:

$$\begin{aligned} \Delta H_{CT} &= \Delta \mu_1^\circ + T \Delta S_1^\circ - (\Delta \mu_2^\circ + T \Delta S_2^\circ) + \Delta H_C \\ \delta S_{12} &= \Delta S_1^\circ - \Delta S_2^\circ \\ h\nu_{\max} &= \Delta \mu_1^\circ - \Delta \mu_2^\circ + T \delta S_{12} + \Delta H_C \end{aligned}$$

Wegen

$$\Delta\mu_1^{\circ} = e \cdot E_{L_n^+ M/L_n M}$$

$$\Delta\mu_2^{\circ} = -e \cdot E_{AR/AR^-}$$

$$e = 1$$

folgt somit

$$h\nu_{max} = \langle E_{L_n^+ M/L_n M} + T\delta S_{12} + \Delta H_C \rangle + E_{AR/AR^-}$$

Damit können die Grössen *a* und *b* angegeben werden als

$$a = E_{L_n^+ M/L_n M} + T\delta S_{12} + \Delta H_C$$

$$b = 1$$

Der Koeffizient *a* ist nur dann eine Konstante, wenn $T\delta S_{12} + \Delta H_C$ entweder klein oder proportional zu E_{AR/AR^-} ist. In einigen Fällen ist diese Bedingung annähernd erfüllt [48].

Wir wollen nun untersuchen, ob es möglich ist, solche entlang einer wohldefinierten intramolekularen Achse ablaufenden CT-Übergänge photochemisch auszunützen. Dazu müssen wir versuchen, die Ladungstrennung zu stabilisieren, indem dem Elektron ein geeigneter Lochzustand angeboten wird. Als Lochzustand, der gleichzeitig Mehrphotonenprozesse ermöglicht, bietet sich das Leitungsband von Halbleiteroxiden an.

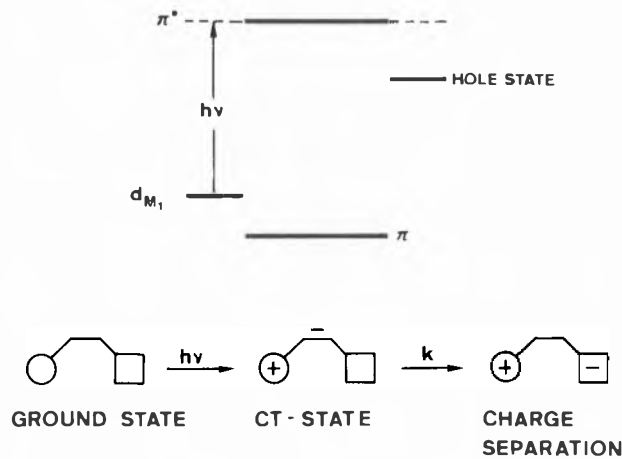


Abb. 11: Stabilisierung einer durch Lichtabsorption erzeugten Ladungsverschiebung.

Die Idee besteht darin, dass wir zunächst einen aromatischen Liganden kovalent, hydrolysefest auf ein sorgfältig getrocknetes Halbleiteroxid aufbringen, das als Elektrode ausgebildet ist. Dieser Schritt kann durch Verwendung von Trichlorsilanen realisiert werden [45, 53]. In einer nächsten Stufe wird ein Komplex ausgebildet, der im sichtbaren Spektralbereich einen deutlich ausgebildeten *d-π** Übergang aufweist. Bringt man eine derartig modifizierte Elektrode mit einem geeigneten Redoxelektrolyten in Kontakt, so sollte es

möglich sein, einen Photostrom zu beobachten. In zwei Fällen ist es uns bereits gelungen, kleine Photoströme zu messen [44, 45].

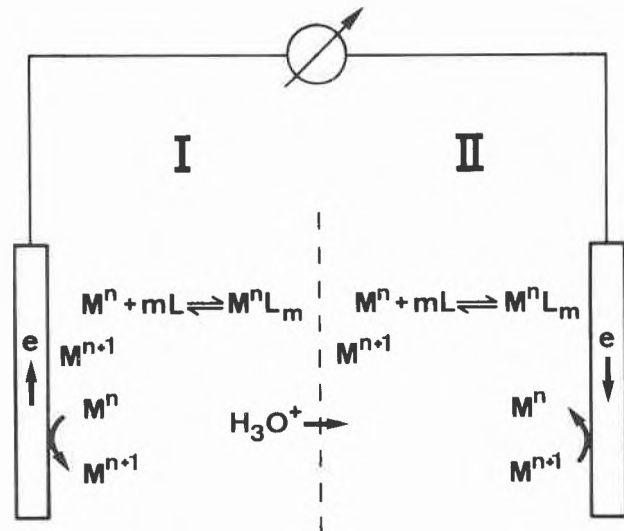


Abb. 12: Sensibilisierung durch Elektroneninjektion. Rekombination wird durch den speziellen Aufbau völlig verhindert.

Zunächst wird durch Absorption eines Photons ein Elektron aus einem *d*-Niveau in ein π^* -Niveau angeregt. Falls die Barriere zwischen π^* -Niveau und Leitungsband nicht zu gross ist, besitzt das Elektron eine gute Wahrscheinlichkeit ins Leitungsband zu gelangen. Einerseits ist nämlich die Zustandsdichte im Leitungsband viel grösser als im zurückgelassenen «*d*-Loch» hinzukommt der kleinere Energieabstand zwischen π^* -Niveau und Leitungsband als zwischen π^* -Niveau und *d*-Niveau. Es ist eine ganz allgemeine quantenmechanische Beobachtung, dass zwei Zustände um so kleinere Wechselwirkung aufweisen, je weiter sie voneinander entfernt sind [54]. In den letzten Jahren sind zahlreiche Arbeiten, die sich mit Oberflächenmodifikation auseinandersetzen, bekanntgeworden [55]. Ich bin der Meinung, dass solche Arbeiten nur dann einen Sinn haben, wenn es gelingt, wohldefinierte Systeme aufzubauen. Das ist möglich, wenn mit einer monomolekularen Oberflächenbelegung gestartet wird. Eine solche monomolekulare Belegung kann mit Hilfe von ATR-IR Spektroskopie charakterisiert werden [51, 52], vorausgesetzt, dass die Polarisation des Übergangsmoments der untersuchten Schwingung exakt bekannt ist. Wir haben allerdings beobachtet, dass es notwendig ist, die Spektren einige 100 mal aufzusummieren, weil sonst keine ausreichende Genauigkeit erzielt werden kann. Um diesen Punkt in den Griff zu bekommen, benutzen wir die CN-Streckschwingung und arbeiten deshalb zur Zeit mit den in Abb. 13 abgebildeten Liganden.

Damit wollen wir die Halbleitermaterialien verlassen und uns einer Beobachtung zuwenden, die gleichzeitig zu etwas Vorsicht mahnt vor unkritischer Verwendung

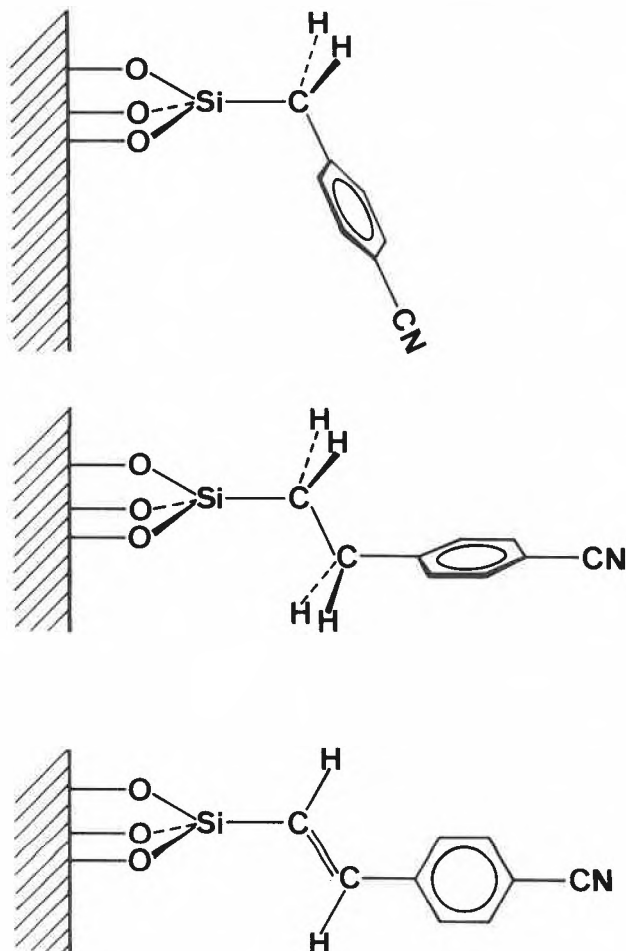


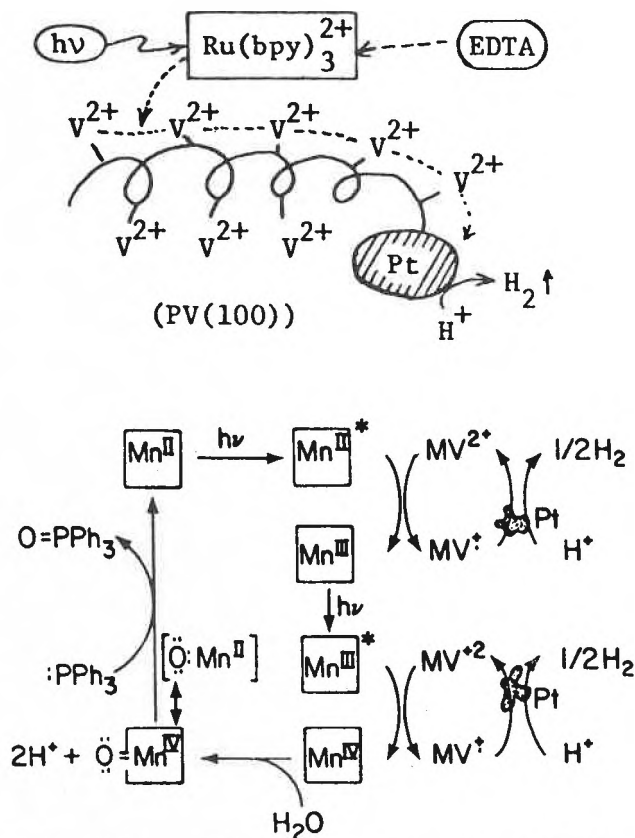
Abb. 13: Ligandsysteme, die wir zur ATR-IR-Charakterisierung von monomolekular belegten Halbleitermaterialien einsetzen.

von Zusatzstoffen wie Puffersystemen, Löslichkeitsvermittlern usw. bei der Untersuchung von Photoredoxreaktionen.

Reduktion von Methylviologen in einem Zitratpuffer

Schon seit vielen Jahren ist bekannt, dass Methylviologen MV^{2+} in seiner einfach reduzierten Form MV^+ blau ist und ein stark negatives Redoxpotential aufweist [56]. Es wird deshalb in Photoredoxsystemen oft als interessanter Elektronenfänger benutzt. Aus Abb. 14 geht hervor, dass die Untersuchungsobjekte, bei denen diese Verbindung eingesetzt wird, oft sehr kompliziert und wohl nicht immer klar definiert sind [57, 58]. Wir haben beobachtet, dass eine sauerstofffreie Lösung von Methylviologen in einem Zitratpuffer Merck pH4 beim Belichten in einem Pyrexgefäß mit einer Xenon- oder mit einer Quecksilberhochdrucklampe nach kurzer Zeit ebenfalls blau wird. Öffnen des Stopfens während ganz kurzer Zeit und nachfolgendes kräftiges Durchschütteln bringt die Farbe wieder zum Verschwinden. Dieses Spiel kann oftmals wiederholt werden, wobei die Lösung allmählich gelb wird. Das heisst, dass bereits in dieser Lösung Methylviologen

mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 350 \text{ nm}$ reduziert werden kann.



NET REACTION:

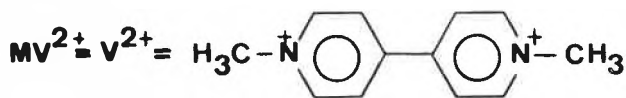


Abb. 14: Literatur-Beispiele von Photoredoxreaktionen mit Methylviologen.

Das sechste Experiment, über das ich berichten will, kann man zurückführen auf eine genau 60 Jahre zurückliegende Arbeit von E. Baur und A. Rebmann [59]:

Über Versuche zur Photolyse des Wassers.

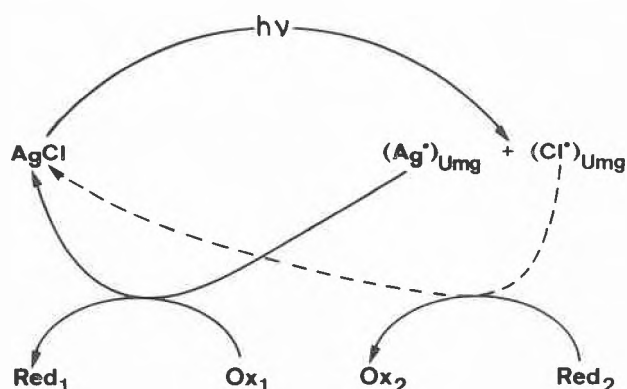
E. Baur und A. Rebmann

Helvetica Chimica Acta IV (1921) 256.

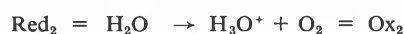
Die Arbeiten von Baur zu diesem Thema sowie zur Photolyse von CO_2 ziehen sich bis etwa 1940 hin und es ist interessant, einige seiner Experimente vom heutigen Entwicklungsstand der Photochemie aus unter die Lupe zu nehmen.

Die in der oben erwähnten Publikation beschriebenen Versuche können aus unserer Sicht durch folgendes Schema zusammengefasst werden:

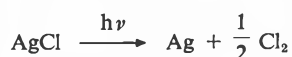
Schema 2



Dabei haben wir den Begriff (...) _{Umg} eingeführt. In der Klammer wird nur der Hauptreaktionspartner und dessen Oxidationszahl angegeben. Umg ist die Abkürzung für Umgebung, die die Eigenschaften der Reaktionspartner entscheidend beeinflussen kann. Für Baur war bevorzugtes Ox₁ H₃O⁺ und bevorzugtes Red₂ war H₂O. Er untersuchte aber auch eine Reihe von anderen Redoxsystemen:



Während über den Nachweis von Sauerstoffbildung berichtet wurde, konnte in diesen «Eintopfreaktionen» keine Wasserstoffbildung beobachtet werden. In der Folgezeit gab es, vor allem von der Silberphotographie angeregt, eine sehr grosse Zahl von Untersuchungen an Silberhalogeniden, z. B. [60, 71]. Wir können heute die Spielmöglichkeiten von Silberverbindungen zur photochemischen Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie von einer ganz anderen Warte angehen, als dies vor 60 Jahren möglich war. Eine interessante Variante ergab sich aus dem Vorschlag, Molekularsiebe auf der Basis von Natrium-Aluminiumsilikaten als «Träger» für photochemisch reduziertes Silber einzusetzen [2, 3, 65, 66]. In verschiedenen Arbeiten ist darauf hingewiesen worden, dass die Reaktion



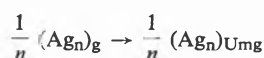
zu einem guten Speicherwirkungsgrad führen sollte [3, 72]. Merkwürdigerweise sind diese Hinweise experimentell bis jetzt nicht weiterverfolgt worden.

Im folgenden werden einige Überlegungen und Experimente skizziert, die im Verlauf der Doktorarbeit von Barbara Sulzberger erarbeitet worden sind [61].

Zunächst ist es wichtig, Experimente zu finden, in denen die beiden Redoxschritte Ox₁ → Red₁ und Red₂ → Ox₂ einzeln studiert werden können. Aus einer Reihe von Arbeiten ist einiges über die katalytische Aktivität von Silbersalzen für Oxidations- und Austauschreaktionen

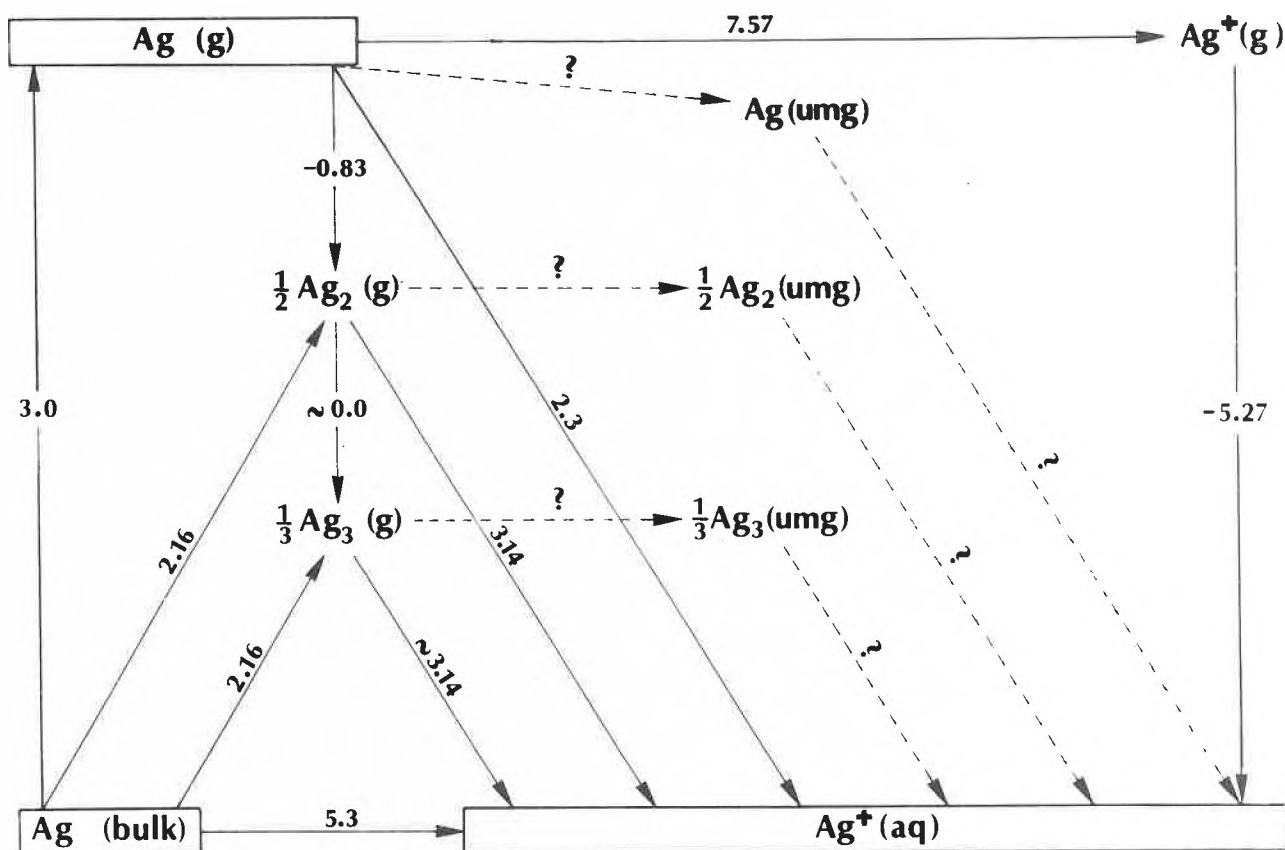
von Wasserstoff bekannt [62–64]. Hingegen ist erst in zwei Arbeiten über die thermochemische Bildung von kleinen Wasserstoffmengen aus photochemisch reduziertem Silberzeolith berichtet worden [65, 66]. Es stellt sich deshalb die Frage, ob und unter welchen Umständen das photochemisch gebildete (Ag⁰)_{Umg} thermodynamisch in der Lage ist, bereits im elektronischen Grundzustand bei Raumtemperatur Wasserstoff freizusetzen. Um diese Frage anzugehen, betrachten wir zunächst den analogen Kreisprozess wie beim Iod in Abb. 7. Die Zahlenwerte in kondensierter Phase sind bezogen auf Normalwasserstoffelektrode – 4,5 eV [19]. Die Daten für (Ag₃)_g sind einer Arbeit von Hilpert und Giegerich entnommen [67].

Ein analoges Diagramm könnte auch für ΔG° erstellt werden. Es ist aber offensichtlich, dass nicht nur Ag(g), sondern auch Ag₂(g), Ag₃(g) und wahrscheinlich viel grössere Ag_n(g) Cluster in der Lage sind, hydratisierte Protonen zu reduzieren [68]. Die Frage ist, wieviel Energie bei der Reaktion



frei wird. Diese Frage kann für definiertes n zur Zeit für die hier interessierenden Systeme nicht beantwortet werden, obwohl Ansätze basierend auf Radiolyseexperimenten bereits vor einigen Jahren bekannt geworden sind [69]. Es sollte jedoch schon mit Hilfe von einfachen Experimenten möglich sein, Information über das mittlere Redoxpotential der photochemisch gebildeten Cluster zu gewinnen. Untersuchungen dieser Art werden zur Zeit bei uns ausgeführt.

Silbercluster wachsen schlussendlich zu makroskopischem Silber zusammen, wenn nichts dagegen unternommen wird. Hier kommt uns der bereits erwähnte Vorschlag [3], Zeolithe ZO⁻ [70] als Träger zu verwenden, zu Hilfe. Als zweites gilt es zu verhindern, dass Ox₂ mit Red₁ zu Red₂ und Ox₁ rekombiniert. Falls man als Ox₂ Sauerstoff wählt, und dieser schnell genug entweicht, ist dieses Problem gelöst. Es hat sich aber gezeigt, dass es beim jetzigen Stand unserer Experimente nicht der beste Weg ist, eine möglichst hohe Quantenausbeute für die Sauerstoffproduktion anzustreben, da Sauerstoff nur bei gleichzeitiger Wasserstoffproduktion wieder als Oxidationsmittel eingesetzt werden kann. Photochemische Aufladung von Brennstoffzellen liegt zur Zeit noch nicht in unserer Reichweite. Deshalb müssen wir vorläufig andere Reduktionsprodukte als Wasserstoff oder Methanol über eine Elektrodenreaktion wieder oxidieren. Das heisst, dass es günstiger ist, ein elektrodenaktives Oxidationsprodukt wie Cl₂ anzustreben. Wird eine Silberchloridsuspension oder eine Suspension eines Silberzeolithen in einer Natriumchloridlösung pH 1,5 bei etwa 400 nm belichtet, so bilden sich Silber und Chlor. Zwischen einem Silberblech und einer Graphitelektrode können Leerlaufspannungen von etwa 1,1 Volt beobachtet werden, und über einen Widerstand von kΩ fließen bei



Energies ΔH° in eV

Abb. 15: Enthalpiebilanz für die Oxidation von Silber zu $\text{Ag}^+(\text{aq})$.

0,7 V etwa 0,1 mA/cm² Strom [61]. An der Graphitelektrode wird das Chlor reduziert und an der Silber-elektrode wird Silber oxidiert. Das heisst, dass diese beiden Elektroden selektiv funktionieren. Wir sind dabei, die Reaktionen zyklisch zu gestalten. Es bestehen gute Aussichten dafür, dass es uns so gelingen wird, ein völlig anorganisches Photoredoxsystem mit gutem Speicherwirkungsgrad aufzubauen, das für weitere Untersuchungen als Modellsystem dienen kann. Über Einzelheiten zu diesem System soll zu einem späteren Zeitpunkt ausführlich berichtet werden.

3. Schlussbemerkung

In dieser Arbeit wird über einige Experimente zum Thema «Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie» berichtet, die in unserem Laboratorium ausgeführt worden sind oder die zur Zeit weiter bearbeitet werden. Damit sind natürlich bei weitem nicht alle Variationsmöglichkeiten, die zu diesem Thema von vielen ganz verschiedenen Gruppen untersucht werden, erfasst. Sicher ist, dass es zur Zeit wichtig ist, völlig zyklische Photoredoxsysteme, die zu einem Speicher-

prozess führen, quantitativ auszutesten. Aufgrund der Fortschritte, die in den letzten vier Jahren erzielt worden sind, bin ich optimistisch, dass es gelingen wird, interessante Photoredoxsysteme zu erarbeiten, die eine effiziente Speicherung von Sonnenenergie in Form von chemischer Energie ermöglichen.

Diese Arbeit wurde unterstützt vom Schweizerischen Nationalfonds, Projekt Nr. 4.099-0.76.04. Ich möchte Herrn Professor E. Schumacher für wertvolle Anregungen und die jederzeit gewährte Unterstützung herzlich danken. Ebenso danke ich allen Mitarbeitern für die Ausführung und Auswertung von Experimenten.

Literatur

- 1 W.L. Borst und F. Fricke: Physik in unserer Zeit 10 (1979) 35.
- 2 E. Schumacher: «Photochemische Speicherung der Sonnenenergie», NZZ Nr. 114, 21.5.1975;
R. R. Hautala, R. B. King und C. Kotal: Solar Energy, Chemical Conversion and Storage, The Humana Press, Clifton, N.J., 1979.
- 3 E. Schumacher: Chimia 32 (1978) 193.
- 4 H. Jahnke: Chimia 34 (1980) 58.
- 5 A. McDougall: «Brennstoffzellen», Udo Pfriemer Verlag, München, 1980.

- 6 *W. Fischer* und *W. Haar*: *Physik in unserer Zeit* 9 (1978) 184; *J. Fricke*: *ibid.* 11 (1980) 157.
- 7 *W. Vielstich*: *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie* 84 (1980) 951.
- 8 *M. Selders* und *D. Bonnet*: *Physik in unserer Zeit* 10 (1979) 3.
- 9 *S. Wagner*: *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie* 84 (1980) 991.
- 10 *W. Kautek*, *J. Gobucht* und *H. Gerischer*: *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie* 84 (1980) 1034.
- 11 *J. S. Bachelder*, *A. H. Zewil* und *T. Cole*: *Appl. Optics* 18 (1979) 3090.
- 12 *C. K. Jørgensen*: *Chimia* 34 (1980) 508.
- 13 *G. Calzaferri*: *Chimia* 32 (1978) 241.
- 14 *G. Calzaferri* und *J. Baumann*: *Z. f. phys. Chemie NF* 118 (1979) 129.
- 15 *A. J. Parker*, *D. A. Clarke*, *R. A. Couche*, *G. Miller*, *R. I. Tilley* und *W. E. Waghorne*: *Aust. J. Chem.* 30 (1977) 1661.
- 16 *E. K. Rideal* und *E. G. Williams*: *J. Chem. Soc.* 127 (1925) 258.
- 17 *G. Calzaferri* und *H. R. Grüniger*: *Helv.* 61 (1978) 950.
- 18 *J. Baumann*, *H. R. Grüniger* und *G. Calzaferri*: *Z. phys. Chem. NF* 118 (1979) 11.
- 19 *F. Lohmann*: *Z. Naturforsch.* 22a (1967) 243.
- 20 *Gutmann*: *Halogene Chemistry*, Vol. 1, Academic Press, 1967.
- 21 *L. F. Meadows* und *R. M. Noyes*: *J. A. C. S.* 82 (1960) 1872; *L. Platzmann* und *J. Frank*: *Z. Phys.* 138 (1954) 411.
- 22 *R. A. Marcus*: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 15 (1964) 155.
- 23 *D. Rehm* und *A. Weller*: *Isr. J. Chem.* 8 (1970) 259.
- 24 *A. Agmon* und *R. D. Levin*: *Chem. Phys. Lett.* 52 (1977) 197.
- 25 *V. Balzani*, *F. Bolletta* und *F. Scandola*: *J. A. C. S.* 102 (1980) 2152.
- 26 *S. Efrima* und *M. Bixon*: *Chem. Physics* 13 (1976) 447.
- 27 *H. Gerischer* in *Physical Chemistry* (Eyring, Henderson, Jost), Academic Press, Vol. 9a (1970) 463.
- 28 *M. D. Archer*: *J. Appl. Electrochem.* 5 (1975) 17.
- 29 *A. J. Nozik*: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 29 (1978) 189.
- 30 *A. J. Bard*: *J. Photochemistry* 10 (1979) 59
- 31 *G. Campet*, *M. P. Dare-Edwards*, *A. Hammett* und *J. B. Goodenough*: *Nouv. J. de Chimie* 4 (1980) 501; *K. Kalyanasundram* und *M. Grätzel*: *Angew. Chem.* 91 (1979) 759.
- 32 *J. M. Lehn*, *J. P. Sauvage* und *R. Ziessel*: *Nouveau J. de Chimie* 4 (1980) 355 u. 623.
- 33 *K. W. Frese, Jr.*, *M. J. Madou* und *S. R. Morrison*: *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 3172.
- 34 *W. Kautek*, *H. Gerischer* und *H. Tributsch*: *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 2471.
- 35 *F. Möllers* und *R. Memming*: *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie* 76 (1972) 469 und 475.
- 36 *M. Gori*, *H. R. Grüniger* und *G. Calzaferri*: *J. Electrochem.* 10 (1980) 345.
- 37 *J. H. Kennedy* und *K. W. Frese*: *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 709.
- 38 *U. Stimming* und *J. W. Schulze*: *Electrochim. Acta* 24 (1979) 859.
- 39 *J. H. Kennedy* und *K. W. Frese*: *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 723.
- 40 *B. Sulzberger*, *H. R. Grüniger*, *M. Gori* und *G. Calzaferri*: *Experientia Suppl.* 37, Birkhäuser (1979), 133.
- 41 *H. Gerischer*: *Z. phys. Chem. NF* 26 (1960) 223 und 325, sowie 27 (1961) 48.
- 42 *A. Fujishima* und *K. Honda*: *J. Chem. Soc. Jpn.* 72 (1969) 108.
- 43 *S. R. Morrison*: «The Chemical Physics of Surfaces», Plenum Press, N. Y. 1977.
- 44 *G. Calzaferri* und *H. R. Grüniger*: One Day Symposium on «Alternative Approaches to the Photodissociation of Water», Photochemistry Group, Royal Institution, May 29, 1980.
- 45 *H. R. Grüniger*: Dissertation, Bern 1979.
- 46 *C. K. Jørgensen*: *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 166.
- 47 *P. C. Ford*, *F. P. Rudd*, *R. Gaunder* und *H. Taube*: *J. A. C. S.* 90, (1968) 1187; *H. H. Toma* und *J. M. Malin*: *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1039; *H. E. Toma*, *E. Giesbrecht*, *J. M. Malin* und *E. Fluck*: *Inorg. chim. Acta* 14 (1975) 11.
- 48 *G. Calzaferri* und *H. R. Grüniger*: *Helv.* 62 (1979) 1112.
- 49 *M. T. Buckner*, *T. G. Matthews*, *F. E. Lytle* und *D. R. McMillin*: *J. A. C. S.* 101 (1979) 5846.
- 50 *R. S. Mulliken* und *W. B. Person* «Molecular Complexes», John Wiley, 1969; *H. Beens* und *A. Weller* in *J. B. Birks* «Organic Molecular Photophysics», Vol. 2 (1975) 159; *M. Gouterman*, *L. K. Hanson*, *F. E. Kahlil* und *J. W. Buchler*: *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 2343.
- 51 *N. J. Harrick*: *Internal Reflection Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.
- 52 *U. P. Fringeli*: *Z. Naturforsch.* 32c (1977) 20.
- 53 *H. R. Grüniger* und *G. Calzaferri*: *Helv.* 62 (1979) 2547.
- 54 *The Feynman Lectures on Physics*, Vol. III, California Institute of Technology, 1965; *R. Engleman* und *J. Jortner*: *Mol. Physics* 18 (1975) 145.
- 55 *J. M. Bolts* und *M. S. Wrighton*: *J. A. C. S.* 101 (1979) 6179; *A. B. Fischer*, *J. B. Kinney*, *R. H. Stale* und *M. S. Wrighton*: *ibid.* 101 (1979) 6501; *A. Hammett*, *M. P. Dare-Edwards*, *R. D. Wright*, *K. R. Seedon* und *J. B. Goodenough*: *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 3280; *Tetsuo Osa* und *Masamichi Fujihira*: *Nature* 25 (1976) 349; *K. Unger*, *K. Berg* und *E. Gallei*: *Kolloid Zeitschrift* 234 (1969) 1108.
- 56 *L. Michaelis*: *Chem. Rev.* 16 (1935) 243.
- 57 *T. Matsuo*, *T. Nishijima* und *K. Takuma*: *Book of Abstracts, IIIrd Int. Conf. on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Boulder, Colorado, Aug. 3–8, 1980, p. 175.
- 58 *I. Willener*, *H. Mettee*, *W. E. Ford*, *J. W. Otvos* und *M. Calvin*: *ibid.* p. 221.
- 59 *E. Baur* und *A. Rebmann*: *Helv.* IV (1921) 256.
- 60 *T. H. James*: *The Theory of the Photographic Process*, 4th Ed., Macmillan Publ. Co. Inc., New York, 1977; *F. Grauzer* und *E. Moisar*: *Physik i. u. Zeit.* 12 (1981) 22.
- 61 *B. Sulzberger*: Dissertation, Bern (in Vorbereitung).
- 62 *J. Halpern*: *J. Adv. Catalysis* 9, 302 (1957).
- 63 *A. H. Webster* und *J. Halpern*: *J. Phys. Chem.* 61 (1957) 1245.
- 64 *P. Offenhardt* und *G. L. Holleck*: *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1213.
- 65 *P. A. Jacobs* und *J. B. Uytterhoeven*: *JCS Chem. Comm.* 128 (1977).
- 66 *S. Leutwyler* und *E. Schumacher*: *Chimia* 31 (1977) 475.
- 67 *K. Hilpert* und *K. A. Gingerich*: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84 (1980) 739.
- 68 *A. Herrmann*, *S. Leutwyler*, *E. Schumacher* und *L. Wöste*: *Helv.* 61 (1978) 453.
- 69 *A. Henglein*: *Ber. Bunsenges. phys. Chemie* 6 (1977) 556.
- 70 *J. A. Rabo*: *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS Monograph 171, 1976; *J. R. Katzer*: *Molecular Sieves II*, ACS Symposium Series 40, 1977; *R. M. Barrer*: *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London 1978; *W. M. Meier* und *J. B. Uytterhoeven*: *Molecular Sieves*, ACS Advances in Chemistry Series 121, 1973.
- 71 *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Silber, System Nr. 61, Verlag Chemie 1971.
- 72 *M. D. Archer*: *Photochemistry*, Vol. 6, Specialist Periodical Reports, The Chemical Society 1975, p. 739–764.

Vortragsreferate

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

8. Januar 1981

Josef Decker, Ciba-Geigy, Fribourg

Lichtstreuung und innere Belichtung in elektrographischen ZnO-Schichten

Während die elektrographischen Teilschritte (Aufladung, Entladung, Entwickeln, Fixieren) von ZnO-Schichten sehr ausgiebig untersucht worden sind, hat man sich bis jetzt noch nicht mit dem Problem der wirksamen «inneren» Belichtung befasst. Ohne Kenntnis dieser Tiefenabhängigkeit der Belichtung können aber theoretische Modelle für den Ladungsabbau nur als beschränkt gültig angesehen werden.

Bekanntlich hängt die Brauchbarkeit einer ZnO-Schicht von vielen Schichtparametern (Packungsdichte, Schichtdicke, Sensibilisierung, Binder, Teilchengrösse etc.) ab. All diese Grössen beeinflussen aber auch in starkem Masse die Lichtverteilung in der Schicht, welche als streuende und absorbierende planparallele Schicht mit allerdings rauher Oberfläche betrachtet werden kann.

Die Lichtausbreitung in einem streuenden Medium wird durch die Strahlungstransportgleichung, einer Integro-Differentialgleichung für die Richtungsintensität (Funktion der Tiefenkoordinate und des Raumwinkels) beschrieben. Zur Charakterisierung der Streueigenschaften enthält diese Gleichung als Parameter die drei optischen Konstanten Extinktionskoeffizient, Absorptionskonstante und den mittleren Cosinus der elementaren Streuindikator.

Eine direkte Lösung der Strahlungstransportgleichung ist nur für einige Spezialfälle (unendlich dicke Schichten, isotrope Streuindikator) möglich (Chandrasekhar). Allgemeinere Lösungen erhält man bei stark streuenden Schichten, wenn man bestimmte Näherungsansätze macht. Bei dieser von Eddington-Milne entwickelten Methode werden die Richtungsintensität und die Streuindikator nach Legendre-Polynomen entwickelt. Es ergeben sich dann zwei gekoppelte Differentialgleichungen für die Gesamtintensität (Integral über die Richtungsintensität) und die Energieflussdichte. Der Wert der Flussdichte an den Schicht-Grenzflächen bestimmt die photometrischen Grössen Transmission und Remission. Für stark streuende Schichten erhält man bei dieser Näherung eine lineare Abhängigkeit der optischen Dichte von der Schichtdicke. Aus der Geradensteigung, der Parallel-Transmission und der Grenzremission einer unendlich dicken Schicht lassen sich dann die optischen Konstanten berechnen.

Eine einfachere Näherungsmethode von Kubelka-Munk mit zwei optischen Konstanten ergab bis jetzt nur schlechte Übereinstimmung mit der Näherung von Eddington-Milne bzw. der exakten Lösung von Chandrasekhar. Mit einer neuen Herleitung der Kubelka-Munk-Näherung direkt aus der Transportgleichung wird gezeigt, dass bei stark streuenden Schichten die verschiedenen Näherungen als gleichwertig anzusehen sind. Dies gilt für parallelen und diffusen Lichteinfall, auch wenn der Einfluss der Grenzflächen berücksichtigt wird.

Bei geringer Packungsdichte der streuenden Teilchen lassen sich die optischen Konstanten auch aus der Mie-Theorie berechnen. Die daraus erhaltenen Werte stimmen gut mit den experimentellen überein, sofern die Korngrössenverteilung berücksichtigt wird.

Besondere Beachtung muss man ihrer rauhen Struktur wegen den Grenzflächen der ZnO-Schichten schenken. Eine weitere Komplikation bedeuten auch die bei hohem ZnO-Anteil vorhandenen Hohlräume in der Schicht.

Die experimentelle Überprüfung der Näherungen wurden an Schichten durchgeführt, die sich nicht sehr stark von handelsüblichen unterschieden mit der Einschränkung, dass der Träger transparent war, um die Transmissionsmessungen durchführen

zu können. Die Ergebnisse zeigen, dass sensibilisierte Schichten eine sehr kleine Absorptionskonstante und eine stark nach vorne gerichtete Streulichtverteilung besitzen.

Nach Kenntnis der optischen Konstanten lässt sich für verschiedene Schichtparameter die Tiefenverteilung der inneren Belichtung berechnen. Dies wird sowohl für das Gebiet der Eigenabsorption als auch für den spektral sensibilisierten Bereich getan. Dabei zeigt sich, dass es durch die Mehrfachstreuung zu einer starken Erhöhung der effektiven Belichtung kommt. Während bei sensibilisierten Schichten die innere Belichtung in der Tiefe der Schicht nur langsam abnimmt, konzentriert sie sich bei Eigenabsorption auf das Gebiet nahe der Schichtoberseite.

Autoreferat

Literatur

S. Chandrasekhar: Radiative Transfer, At the Clarendon Press, Oxford (1950).

E. A. Milne: Handbuch der Astrophysik III, Kap. II, Springer, Berlin (1930).

P. Kubelka und F. Munk: Z. f. Techn. Phys. 12 (1931) 593.

Photographisches Kolloquium Zürich

5. Februar 1981

Dr. P. W. Hawkes, Laboratoire d'Optique Electronique du CNRS, Toulouse.

Image Processing and Biology: the Situation in Electron Microscopy

1. Introduction

After a decade of rapid development, computer processing of electron microscope images is beginning to yield results of practical interest to the biologist. Here, after a glance at the early history of the subject, we describe briefly the problems that are attracting most attention at present and then turn to the comparatively new possibilities offered by the scanning transmission electron microscope (STEM). Finally, we draw attention to some methods that may prove valuable in the future.

Electron image processing begins with the introduction of holography in 1948 by Gabor [1] who realised that almost all the information needed to create an aberration-free image is in fact contained in the degraded version and devised a procedure for extracting it. The attempts of Haine, Mulvey and Dyson (2-5) to test this experimentally failed owing to the poor coherence of the electron source of the electron microscopes of those days and to the fact that the laser had not yet been invented and it is interesting to note that Tonomura et al [6] have recently performed the experiment originally proposed by Gabor with complete success.

During the 1950's and 1960's, considerable efforts were made to design correctors for electron microscope objective lenses, in order to reduce the effects of the very high chromatic and spherical aberration. Several devices were tested and by 1970, it was reasonably clear that correction could be achieved, by using quadrupoles and octopoles, but only with very considerable difficulty and never as a routine procedure. Meanwhile, however, the foundations were being laid that were to grow into the subject of image processing. As early as 1961, Hoppe [7] had suggested placing a zone plate in the focal plane (diffraction plane) of the electron microscope, designed in such a way that false contrast should be eliminated. More relevantly, Hanszen and colleagues were working on transfer theory in electron microscopy and succeeded in showing that amplitude and phase transfer functions can be used to describe the transfer of information from object to image [8, 9]; (reviewed in [10]). These early papers were not easy reading and the implications of this work were not widely realised until 1966, when Thon published optical diffrac-

tion patterns of amorphous ("white noise") specimens, clearly showing the phase transfer function [11].

In 1968, the first three-dimensional reconstructions of electron micrographs of periodic specimens appeared, performed by *De Rosier* and *Klug* [12].

With the new decade, development became rapid and image processing attracted many of those who had hitherto been concentrating on aberration correction. This was true in particular of my own case [13]. At the European congresses of Electron Microscopy in Rome (1968) and Manchester (1972), *Schiske* [14] described filters for extracting the phase and amplitude distributions at the specimen from micrographs. In 1972, *Gerchberg* and *Saxton* [15, 16] proposed a non-linear algorithm for obtaining these distributions for general specimens, whereas *Schiske's* proposals had been designed for the limited category of weakly scattering objects. During the remainder of the decade, considerable progress was made with these and related problems (e.g. [17]; for other references and further details, see *Hawkes* [18, 19]). The other event of concern here was the introduction by *Crewe* of the STEM; I first heard this described at the British Institute of Physics meeting on Non-conventional Electron Microscopy, held in Cambridge in 1965 but it did not compel much attention until the 1970's. It has two major attractions for image processing: first, it provides the image in digital form directly—the intermediate stage of photographic recording and microdensitometry is avoided—and second, the image-forming process is sufficiently different from that of the fixed-beam instrument for many new techniques to be worth exploring.

2. The main types of processing

The computer has been most successful in treating two classes of problems: three-dimensional reconstruction of essentially periodic specimens and averaging of images of very fragile specimens, taken with a very low electron dose in order to avoid damage to the fine detail. This latter problem, radiation damage—the fact that the dose needed to image some specimens is heavy enough to destroy them—underlies much present-day image processing. There is evidence that it can be circumvented by holding the specimen at liquid helium temperature [20, 21, 22] but processing may prove a more convenient alternative. For further details, we refer to the work of *Saxton* [23, 24] and *Frank* [25, 26]. Three-dimensional reconstruction is being applied to progressively more difficult types of specimen. For a review, we refer to *Mellema* [27] and for some more recent reconstructions, to [28, 29].

An attempt is also being made by *W. Hoppe* and colleagues to build a modified electron microscope, capable of yielding the information necessary to reconstruct specimens with little or no symmetry [30, 31].

3. Image processing in the STEM

The STEM is an attractive instrument for image processing for numerous reasons. The image is created point-by-point as an electrical signal, which can readily be converted into a form acceptable to the computer. Minor modifications can be made as the image is formed or immediately after, to adjust the range of grey levels present to the response of the eye, for example, or to emphasize edges, or again successive images can be accumulated to give a less noisy picture.

Furthermore, the geometry of the detector that collects the signal (or signals) used to form the image can be freely chosen, and this has proved to be very important. From the early days of STEM design, the detector was divided into two parts, a central disc and an outer ring. The former receives the electrons that pass through the specimen undeflected and most of those that lose energy as they traverse it (inelastically scattered beam) while the outer ring collects most of the electrons that are deflected with negligible energy loss (elastically scattered beam). *Rose* [32] suggested further subdivision in recognition of the transfer function of the probe-forming lens and in 1974, *Dekkers* and *de Lang* [33] proposed dividing the detector into two semi-circular discs and using the sum and difference signals to extract phase and ampli-

tude information. From here to the quadrant detector (*Hawkes* [34]), which has been incorporated into several instruments [35, 36] is a small step.

Numerous other suggestions for extracting complex information immediately have been made—for a review of these, see *Hawkes* [37]. Here, we turn to the problem of recording the diffraction pattern in the STEM. This is achieved in a variety of ways. The beam may be halted on the specimen region to be studied, in which case the diffraction pattern is formed far from the specimen. As there is no two-dimensional recording medium in a STEM, this pattern is swept across a small detector by means of scanning coils (Grigson coils) and thus "read off" point by point. The specimen is of course irradiated throughout the process of read-out. Alternatively, the beam may be halted on the specimen and rocked systematically about the area to be studied; to a good approximation, this again has the effect of sweeping the diffraction over the small detector. We may however enquire whether there is a more economic way of reading the diffraction pattern, that is, some means of obtaining the same information without loss of accuracy but with a smaller total electron dose at the specimen. Once again, we find that the freedom of choice of detector geometry in the STEM is at the heart of the solution. If we replace the *point* detector by a structured two-dimensional detector, modelled on those used for Hadamard transform spectroscopy (*Harwit* and *Sloane* [38]), we find that we can either obtain a better signal-to-noise ratio in the diffraction pattern for the same dose or, retaining the same value of this ratio, reduce the dose. This idea is mentioned briefly in *Hawkes* [39].

4. Future developments

It would be easy to speculate at length about the directions that research in electron image processing, with the needs of biology and medicine as constraints, is likely to take. Here we simply draw attention to three classes of methods that have proved useful or are attracting attention in other fields, and which will perhaps find a place in the electron microscopist's arsenal [40].

First, we draw attention to recursive methods. Many image processing techniques require the computer to work with information drawn from the whole region of the image being studied. Computers do not have unlimited memory and this therefore effectively limits the size of the zone to be treated; its shape too must usually be rectangular or square. Recursive techniques, on the other hand, use information from only a small sub-area of the image at any given time, and can tolerate irregular edges or even holes (grid bars for example) within the image. Such methods are well-known in communications, where the signals to be treated are one-dimensional. Much work is needed to establish whether they have real advantages in practice.

Another class of methods leans heavily on statistical reasoning (*Frieden* [41]). Thus differences in texture can be recognized by computing certain texture measures, to which the eye is insensitive [42, 43]; such textural features could be useful to distinguish real specimen features in poor quality images: single-atom labels, for example.

Finally, an even more recondite possibility, we mention the intrinsically non-linear methods that are being studied under the title of "mathematical morphology" (*Serra* [44]; *Sternberg* [45]). These have so far been associated mainly with pattern recognition tasks, but can be useful for image improvement too as *Sternberg's* work has demonstrated.

We conclude with an appeal to the biologists who, in the field of electron microscopy, stand to gain most from the proliferation of digital processing. The situation today is not unlike that of the early post-war years of electron microscopy, when physicists or engineers were needed to operate the instrument and biologists used it with some diffidence (which rapidly dispersed as more highly perfected and automated microscopes became available). Nevertheless, easy computer languages are now available that biologists can use themselves (e.g. *SEMPER* [46]; *SPIDER* [47]). We therefore need more collaboration to make the methods, which have reached a high degree of sophistication, routine tools

of the biologists, who will surely find that many hitherto intractable problems crumble away before them.

Text provided by the autor

Acknowledgements

The foregoing text contains the main ideas presented at a Photographisches Kolloquium in the ETH Zürich, at the kind invitation of Professor Dr. Olaf Kübler of the Institut für Kommunikationstechnik. I should like to thank both him and Prof. Dr. Th. Koller very warmly for making it possible for me to accept this flattering invitation.

References

- 1 *D. Gabor*: A new microscope principle. *Nature* 161 (1948) 777-778.
- 2 *M. E. Haine* and *J. Dyson*: A modification to Gabor's proposed diffraction microscope. *Nature* 166 (1950) 315-316.
- 3 *M. E. Haine* and *T. Mulvey*: Initial results in the practical realization of Gabor's diffraction microscope. In: *Comptes Rendus du Premier Congrès International de Microscopie Electronique*, Paris, 1950, pp. 120-125. Editions de la Revue d'Optique, Paris (1953).
- 4 *M. E. Haine* and *T. Mulvey*: The formation of the diffraction image with electrons in the Gabor diffraction microscope. *J. Opt. Soc. Amer.* 42 (1952) 763-773.
- 5 *J. Dyson*: The optical synthesizer for the Gabor diffraction microscope. In: *Comptes Rendus du Premier Congrès International de Microscopie Electronique*, Paris, 1950, pp. 126-128. Editions de la Revue d'Optique, Paris (1953).
- 6 *A. Tonomura*, *T. Matsuda* and *J. Endo*: Spherical-aberration correction of an electron lens by holography. *Japan. J. Appl. Phys.* 18 (1979) 1373-1377.
- 7 *W. Hoppe*: Ein neuer Weg zur Erhöhung des Auflösungsvermögens des Elektronenmikroskops. *Naturwiss.* 48 (1961) 736-737.
- 8 *K. J. Hanszen*, *B. Morgenstern* and *K. J. Rosenbruch*: Aussagen der optischen Übertragungstheorie über Auflösung und Kontrast im elektronenmikroskopischen Bild. *Z. angew. Phys.* 16 (1964) 477-486.
- 9 *K. J. Hanszen* und *B. Morgenstern*: Die Phasenkontrast- und Amplitudenkontrast-Übertragung des elektronenmikroskopischen Objektivs. *Z. Angew. Phys.* 19 (1965) 215-227.
- 10 *K. J. Hanszen*: The optical transfer theory of the electron microscope: fundamental principles and applications. *Adv. Opt. Electron Microsc.* 4 (1971) 1-84.
- 11 *F. Thon*: On the defocusing dependence of phase contrast in electron microscopical images. *Z. Naturforsch.* 21a (1966) 476-478.
- 12 *D. J. De Rosier* and *A. Klug*: Reconstruction of three dimensional structures from electron micrographs. *Nature* 217 (1968) 130-134.
- 13 *P. W. Hawkes*: An account of electron optics in the Cavendish Laboratory and related developments. *J. Microscopy* 117 (1979) 39-53.
- 14 *P. Schiske*: Zur Frage der Bildrekonstruktion durch Fokuserien. *Proc. 4th Eur. Conf. Electron Microscopy*, Rome, 1968, vol. 1, 145-146; Image processing using additional statistical information about the object. In: *Image Processing and Computer-aided Design In Electron Optics* (P. W. Hawkes, ed.) pp. 82-90. Academic Press, London and New York (1973).
- 15 *R. W. Gerchberg* and *W. O. Saxton*: A practical algorithm for the determination of phase from image and diffraction plane pictures. *Optik* 35 (1972) 237-246.
- 16 *R. W. Gerchberg* and *W. O. Saxton*: Wave phase from image and diffraction plane pictures. In: *Image Processing and Computer-aided Design in Electron Optics* (P. W. Hawkes, ed.) pp. 66-81. Academic Press, London and New York (1973).
- 17 *O. Kübler*, *M. Hahn* and *J. Serebinski*: Optical and digital spatial frequency filtering of electron micrographs. *Optik* 51 (1978) 171-188 and 235-256.
- 18 *P. W. Hawkes*: Electron image processing: a survey. *Comput. Graph. Im. Proc.* 8 (1978) 406-446.
- 19 *P. W. Hawkes*, ed.: *Computer Processing of Electron Microscope Images*. Springer, Berlin and New York (1980).
- 20 *I. Dietrich*, *H. Formanek*, *F. Fox*, *E. Knapek* and *R. Weyl*: Reduction of radiation damage in an electron microscope with a superconducting lens system. *Nature* 277 (1979) 380-381.
- 21 *I. Dietrich*, *J. Dubochet*, *F. Fox*, *E. Knapek* and *R. Weyl*: Reduction of radiation damage by imaging with a superconducting lens system. In: *Electron Microscopy at Molecular Dimensions* (W. Baumeister and W. Vogell, eds.) pp. 234-244. Springer, Berlin and New York (1980).
- 22 *E. Knapek* and *J. Dubochet*: Beam damage to organic material is considerably reduced in cryo-electron microscopy. *J. Mol. Biol.* 141 (1980) 147-161.
- 23 *W. O. Saxton*: Digital processing of electron images—a survey of motivations and methods. *Proc. 7th Eur. Cong. Electron Microscopy*, The Hague, 1980, vol. 1, pp. 486-493.
- 24 *W. O. Saxton*: Matching and averaging over fragmented lattices. In: *Electron Microscopy at Molecular Dimensions* (W. Baumeister and W. Vogell, eds.) pp. 245-255. Springer, Berlin and New York (1980).
- 25 *J. Frank* and *W. Goldfarb*: Methods for averaging of single molecules and lattice-fragments. In: *Electron Microscopy at Molecular Dimensions* (W. Baumeister and W. Vogell, eds.) pp. 261-269. Springer, Berlin and New York (1980).
- 26 *M. Steinkilberg* and *H. J. Schramm*: Eine verbesserte Drehkorrelationsmethode für die Strukturbestimmung biologischer Makromoleküle durch Mittelung elektronenmikroskopischer Bilder. *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 361 (1980) 1363-1369.
- 27 *J. E. Mellema*: Computer reconstruction of regular biological objects. In: *Computer Processing of Electron Microscope Images* (P. W. Hawkes, ed.), pp. 89-126. Springer, Berlin and New York (1980).
- 28 *G. Zampighi* and *P. N. T. Unwin*: Two forms of isolated gap junctions. *J. Mol. Biol.* 135 (1979) 451-464.
- 29 *P. N. T. Unwin* and *G. Zampighi*: Structure of the junction between communicating cells. *Nature* 283 (1980) 545-549.
- 30 *W. Hoppe* and *R. Hegerl*: Three-dimensional structure determination by electron microscopy (nonperiodic specimens). In: *Computer Processing of Electron Microscope Images* (P. W. Hawkes, ed.), pp. 127-185. Springer, Berlin and New York (1980).
- 31 *W. Hoppe* and *D. Typke*: Three-dimensional reconstruction of aperiodic objects in electron microscopy. *Adv. Structure Res. Diff. Meth.* 7 (1979) 137-190.
- 32 *H. Rose*: Phase contrast in scanning transmission electron microscopy. *Optik* 39 (1974) 416-436.
- 33 *N. H. Dekkers* and *H. de Lang*: Differential phase contrast in a STEM. *Optik* 41 (1974) 452-456.
- 34 *P. W. Hawkes*: Half-plane apertures in TEM, split detectors in STEM andptychography. *J. Optics (Paris)* 9 (1978) 235-241.
- 35 *G. R. Morrison*, *J. N. Chapman* and *A. J. Craven*: Applications of a STEM equipped with a quadrant detector. In: *Electron Microscopy and Analysis 1979* (T. Mulvey, ed.), pp. 257-260. Institute of Physics, Bristol (1980).
- 36 *R. E. Burge* and *P. van Toorn*: Multi-signal detection and processing in STEM. In: *Electron Microscopy and Analysis 1979* (T. Mulvey, ed.) pp. 249-252. Institute of Physics, Bristol. (1980).
- 37 *P. W. Hawkes*: Improvements in STEM imaging by special probe and detector shaping techniques. *Scanning Electron Microscopy, Pt I* (1980), pp. 93-98.
- 38 *M. Harwit* and *N. J. A. Sloane*: *Hadamard Transform Optics*. Academic Press, New York and London (1979).

- 39 *P.W.Hawkes*: Signal detection and processing in STEM. *J. Microsc. Spectrosc. Electron* 5 (1980) 693–698.
- 40 *P.W.Hawkes*: Some unsolved problems and promising methods in electron image processing. In: *Electron Microscopy at Molecular Dimensions* (W. Baumeister and W. Vogell, eds.), pp. 288–299. Springer, Berlin and New York (1980).
- 41 *B.R.Frieden*: Computational methods of probability and statistics. In: *The Computer in Optical Research* (B. R. Frieden, ed.), pp. 81–210. Springer, Berlin and New York (1980).
- 42 *R.M.Haralick*: Statistical and structural approaches to texture. *Proc. IEEE* 67 (1979) 786–804.
- 43 *R.W.Conners* and *C.A.Harlow*: A theoretical comparison of texture algorithms. *IEEE Trans. PAMI-2* (1980) 204–222.
- 44 *J.Serra*: *Mathematical Morphology*. Academic Press, New York and London (to be published).
- 45 *S.R.Sternberg*: Cellular computer image processing. To be published in *Biomedical Image Processing* (J. Sklansky, ed.) Springer, New York and Berlin (1981).
- 46 *W.O.Saxton*, *T.J.Pitt* and *M.Horner*: Digital image processing: the SEMPER system. *Ultramicroscopy* 4 (1979) 343–354.
- 47 *J.Frank* and *B.Shimkin*: A new image processing software system for structural analysis and contrast enhancement. *Proc. 9th Int. Cong. Electron Microscopy*, Toronto, 1978, vol. 1, 210–211.

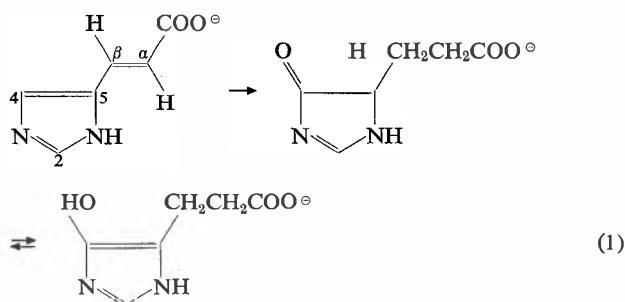
Berner Chemische Gesellschaft

6. Mai 1981

Prof. Dr. *J. Rétey*, Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe, D-7500 Karlsruhe 1

Untersuchungen zum Mechanismus der Urocanase-Reaktion

Urocanase (4-Imidazol-5-propionat hydro-lyase EC 4.2.1.49) katalysiert die Umwandlung von Urocanat in ein Gleichgewichtsgemisch von racemischem 4-Imidazol-5-propionat und 4-Hydroxyimidazol-5-propionat (Gl. 1).



Durch kinetische $^1\text{H-NMR}$ - und UV-Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass 4-Imidazol-5-propionat unter physiologischen Bedingungen spontan zu N-Formylisoglutamin hydrolysiert. Aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren kann nicht entschieden werden, ob 4-Imidazol-5-propionat oder 4-Hydroxyimidazol-5-propionat das enzymatische Primärprodukt ist.

Schneller noch als die Gesamtreaktion wird durch Urocanase der Austausch des 4-H-Atoms von Urocanat mit Lösungsmittelprotonen katalysiert. Ein analoger enzymatischer Austausch findet auch bei dem kompetitiven Inhibitor, 4-Imidazol-5-propionat, statt, während 2-Mercapto-urocanat enzymatisch inert ist.

In Deuteriumoxid verläuft die Urocanase-Reaktion 2- bis 3mal langsamer als in Wasser. Die $p^2\text{H}$ -Abhängigkeit dieses Isotopeneffektes wurde bestimmt.

Spezifisch deuterierte Urocaninsäure-Proben wurden synthetisiert

und benützt bei der Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ Signale der enzymatischen Zwischen- und Endprodukte. Ein möglicher Wasserstofftransfer von Stellung 4 in die Seitenkette wurde durch Einsatz von ($\alpha\text{-}^2\text{H}_1$, $\beta\text{-}^2\text{H}_1$)-Urocanat in die Urocanase-Reaktion untersucht und ausgeschlossen.

Urocanase enthält ein Molekül fest gebundenes NAD^+ , welches für die katalytische Aktivität unbedingt erforderlich ist. Reduktion des enzymgebundenen NAD^+ mit NaBH_4 oder Dithionit führt zu Inaktivierung, welche aber durch Oxidation mit Kaliumhexacyanoferrat (III) oder durch Bestrahlung rückgängig gemacht werden kann. Die mögliche Rolle des NAD^+ in der Urocanase-Reaktion wird diskutiert. Autoreferat

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

13. Mai 1981

Dr. *R. Svoboda*, BBC AG, Brown, Boveri & Cie., Baden

The distribution of radionuclides in a Boiling Water Reactor (BWR)-loop

Radionuclides originating from fission and activation are present in the reactor water of a BWR. Some of these enter the turbine system by mechanical and vaporous carry over. The present communication describes the distribution of these radionuclides in the thermal loop a BWR-Power-Station. The data are based on radiochemical analysis of samples taken at 11 sampling points of the loop. Because nitrogen-16 could not be measured this way—its half-life is too small—the distribution of this nuclide was determined by detailed dose rate measurements on the machine.

For the interpretation of the radiochemical analysis the nuclides will be separated into four categories according to their behaviour:

- all volatile substances. These include the fission gases (isotopes of krypton, xenon). They follow the steam path and they vent fully to the off gas system. The remaining proportion in the main condensate is less than 1%. This corresponds to the complete deaeration of the main condensate, where an oxygen content of $2\mu\text{g}/\text{kg}$ is obtained from main steam containing $16000\mu\text{g}/\text{kg}$.
- all condensable substances. These include most activation products, notably sodium-24. All of them follow the condensates, none of them are present in the vapor phase. This means, for example, that no isotope can be detected in the working steam leaving the water-separator between HP and LP-turbine. Therefore sodium can be used as a tracer for steam moisture.
- partially condensable substances. Iodine isotopes are the most important nuclides of this category. They have a relatively high volatility in the reactor: total carry over is about 1,3%, with a mechanical carry over of only $< 0,1\%$. In the water separator between the turbines their volatility is smaller: the high-pressure condensates contain roughly 70% of the amount of the iodine isotopes entering the loop with the main steam. In the main condensate almost all the I-131 from the steam is found again. None could be detected in the offgas. Evidently the volatility of I-131 in the reactor decreases to practically full condensability in the condenser. Some iodine seems to be lost by deposition in the water separator and in the condenser. This is more clearly seen in a distribution scheme of the other iodine isotopes. There it is apparent that the iodine fraction found in the main condensate is lower for the isotopes with smaller half lives, suggesting retention on system surfaces. The data show a clear and systematic dependence of the remaining iodine fraction on the half life of the isotope. The dependence is strongest in the main condensate and still pronounced in the water separator drain. The drains from reheater and feed-heater 2 and 3 show no significant dependence. It can be concluded that there are no relevant retention effects in the reheater and feedheaters 2, 3 (steam side), but retention shows important effects in the water separator and condenser which are characterized by low con-

densate flow velocities and large surfaces. The mechanism of retention can be postulated as partly irreversible, partly reversible adsorption on the walls.

- non-classified substances are those where either important losses by adsorption on the walls or growth in the steam-path prevent the calculation of a simple plant balance. Example: cesium-138.

The dose rate measurements for nitrogen-16 are shown in detailed "dose rate maps" where the radiation field is represented by curves corresponding to constant dose rates. By special measuring techniques we could locate these "isodose-curves" in the machine house to about ± 20 cm.

Interpretation of these maps shows that the nitrogen-16 radiation level in the turbine system is highest where steam is condensed.

Summarized by the author
Co-workers: G. Ziffermayer, Dr. H. Schmied.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

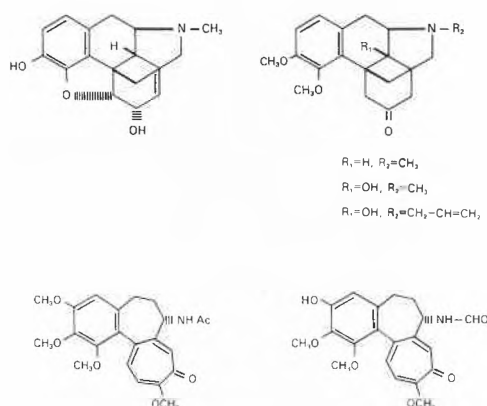
27. Mai 1981

Dr. Arnold Brossi, Department of Health and Human Services, Bethesda, MD. 20205

Chemical and biochemical studies of selected biologically active natural products [1]

The total synthesis of biologically active natural products has always been a favored topic of organic chemists, and has often led to novel and ingenious approaches. Rarely have these chemists considered that the target molecules may have become obsolete and of little value in therapy. The synthesis of model compounds containing so-called "essential" structural features of biologically active natural products, has often been guided by convenience, rather than by biochemical rationale. In the author's opinion, it is imperative, that organic chemists, who want to make a contribution to public health and welfare, select their target molecules more critically. Two examples may illustrate this belief. Grewe's clever and simple construction of morphinans from 1-benzyl-octahydroisoquinolines [2] have led chemists to concentrate on structures, particularly 3-hydroxy-morphinans [3] which were easily accessible by this route. The potential importance of the oxygenether function to antinociception (narcotic agonist activity of agents which bind to the opiate receptor), was thus overlooked, and the finding of high antinociceptive activity in 4-methoxy-substituted morphinans and their 6-keto congeners was missed.

Scheme 1



The simultaneous findings of high antinociceptive activity in the series of 3, 4-dimethoxy-substituted morphinans [4], 3-deoxy-dihydromorphine [5] and to a lesser extent in 4-hydroxy-6-keto-N-methyl-morphinan [6] all having the natural configuration, supported the assumption that 6-ketomorphinans with or without an ether function at C-4, did indeed afford highly potent analgesics.

A vigorous research effort, which started in 1979, in the author's laboratory at the National Institutes of Health, in Bethesda, has afforded a variety of even more promising 6-ketomorphinans, unsubstituted in the aromatic ring, or substituted by methyl-ether functions at C-4 or C-3,4. These derivatives showed high antinociceptive agonist activity, comparing well with the related levorphanol, one of the most potent analgesics in man [7]. Morphinans with N-substituted antagonist side chains have been prepared as well [8]. These showed, as expected little antinociceptive properties in the hot plate assay, and are presently being explored for further evaluation as narcotic antagonists.

Similar considerations form the basis for our recent work on colchicine [9]. It was demonstrated that 3-O-demethylcolchicine binds well to tubulin, is active in the P388 *in vivo* assay, and seems less toxic than colchicine, which for this reason has little practical value [9]. A congener of colchicine, accommodating these desirable features in 3-O-demethyl-N-formyl-deacetylcolchicine, a recognized constituent of several plant species [10]. Total synthesis would therefore be better directed to 3-O-demethyl congeners of this class of compounds, rather to colchicine itself.

This multidisciplinary approach, not burdened by bureaucratic formalism or categories, and encompassing intramural and extramural collaboration of scientists, more interested in basic knowledge, rather than near term benefits, reflects the aims of our Laboratory of Chemistry, headed since 1957, by Bernhard Witkop.

Summarized by the author

Literature

- 1 Summary of the text of a lecture given by the author on May 27, 1981, at the University of Lausanne, Switzerland, to the Vaudoise Society of Natural Sciences.
- 2 R. Grewe's and A. Mondon: Chem. Ber. 81 (1948) 279.
- 3 J. Hellerbach, O. Schnider, H. Besendorf and B. Pellmont: Synthetic Analgesics, Part IIA, Pergamon Press, Oxford, 1-112 (1966).
- 4 M. F. Rahman and A. Brossi: Heterocycles 6 (1977) 881.
- 5 J. Reden, M. G. Reich, K. C. Rice, A. E. Jacobson, A. Brossi, R. A. Streaty and W. Klee: J. Med. Chem. 22 (1979) 256.
- 6 F. L. Hsu, A. E. Jacobson, K. C. Rice and A. Brossi: Heterocycles 13 (1979) 259.
- 7 A. E. Jacobson, F. L. Hsu, M. D. Rozwadowska, H. Schmidhammer, L. Atwell and A. Brossi: Helv. Chim. Acta., in press (1981).
- 8 H. Schmidhammer, A. E. Jacobson, L. Atwell and A. Brossi: Heterocycles, in press (1981).
- 9 M. Rösner, H. G. Capraro, A. E. Jacobson, L. Atwell, A. Brossi, M. A. Iorio, T. H. Williams, R. H. Sik and C. F. Chignell: J. Med. Chem. 24, (1981) 257.
- 10 L. Canonica, B. Danielli, P. Manitto, G. Russo and E. Bombardelli: Chim. Ind. (Milan) 49 (1967) 1304; H. Potěšilova, L. Hruban and F. Šantavý: Coll. Czech. Chem. Commun. 41 (1976) 3146; Ibid. H. Potěšilova, L. Dolejš, P. S. Sedmera and F. Šantavý.

Angewandte Chemie / Ingenieurwesen

Optimaler Betrieb für einen Festbett- und einen Fließbett-Reaktor mit desaktivierendem Katalysator *



J.E. Prenosil

Technisch-chemisches Laboratorium ETH,
CH-8092 Zürich

Abstract

The operation of a reactor with a catalyst subject to deactivation is still largely based on empirical approach, although considering high prices of catalysts, like enzymes, an optimal operation policy is of great importance. In this paper a first-order reaction for deactivation rate was used together with eight kinetic models used in heterogeneous, especially enzymatic catalysis. Examined were isothermal fixed-bed reactor with constant flow, isothermal moving-bed reactor and moving-bed reactor with optimal temperature profile.

Katalysatorlebensdauer im Festbettreaktor mit konstantem Umsatz und Durchfluss

Katalysator- und Enzymdesaktivierung sind ein grosser Nachteil. Es wurde gezeigt [1-4], dass eine geeignete Betriebsführung diese Effekte vermindern kann. Prenosil et al. [5] haben eine einfache Methode für ein isothermes Festbettreaktorsystem mit sequentiell Katalysatorwechsel in einzelnen Reaktoren nach gegebenen Betriebsperioden entwickelt. Es wurde gezeigt, dass die Methode der konstanten Durchflussrate eine erhebliche Steigerung der Gesamtproduktion, bezogen auf die Einheitsmenge des Katalysators, bringt. Gewisse Umsatzschwankungen sind allerdings unvermeidlich, können aber durch Erhöhung der Anzahl Reaktoren klein gehalten werden.

* Vorgetragen an der SIA/FVC-Tagung, 14.11.80, Basel, Arbeitsgruppe «Chemische Reaktionstechnik».

Beschreibung der Methode:

Aus der Massenbilanz für einen Festbettreaktor und Katalysator mit Desaktivierung 1. Ordnung folgt:

$$\int_0^X \frac{dX}{r(X)} = \frac{W}{F} \quad (1)$$

$$E = E_i \exp(-k_d t) \quad (2)$$

Die Produktionsrate in diesem System ist:

$$\frac{dP}{dt} = F(t) X(t) S_i \quad (3)$$

Für konstanten Umsatz muss der Durchfluss allmählich gedrosselt werden; bei konstantem Durchfluss sinkt der Umsatz. Für bestimmte Toleranzgrenzen von Durchfluss oder Umsatz ist das Verhältnis R von niedrigster zu höchster Produktionsrate gegeben durch:

$$R = \exp(-k_d t) = \frac{F_{\min}}{F_{\max}} = \frac{E_{\min}}{E_{\max}} = \left[\int_0^{X_{\min}} \frac{dX}{r(X)} \right] / \left[\int_0^{X_{\max}} \frac{dX}{r(X)} \right] \quad (4)$$

Die Toleranzgrenzen werden wie folgt definiert:

$$F_{\min} = \alpha F_{\max}; \quad X_{\min} = \alpha X_{\max} \quad (5)$$

Die Katalysatoreinsatzzeit t_{pX} («on stream time») wurde von Havewala [1] und Pitcher [2] für den Fall des konstanten Umsatzes untersucht und ergab:

$$k_d t_{pX} = -\ln \alpha \quad (6)$$

Für den Fall des konstanten Durchflusses kann diese Zeit (t_{pF}) bei gegebenen Toleranzgrenzen für Umsatzschwankungen und kinetisches Modell aus Gleichung (4) berechnet werden [5]:

$$k_d t_{pF} = \ln \left[\left(\int_0^{X_{\max}} \frac{dX}{r(X)} \right) / \left(\int_0^{\alpha X_{\max}} \frac{dX}{r(X)} \right) \right] \quad (7)$$

Für das Verhältnis der Katalysatorbetriebszeiten im Reaktor mit konstantem Durchfluss und Umsatz gilt:

$$\frac{t_{pF}}{t_{pX}} = \left[\ln \left(\int_0^{\alpha X_{\max}} \frac{dX}{r(X)} \right) / \left(\int_0^{X_{\max}} \frac{dX}{r(X)} \right) \right] / \ln \alpha \quad (8)$$

Folgende kinetische Modelle für die Reaktion wurden getestet:

- 1) Reaktion nullter Ordnung
- 2) Reaktion 1. Ordnung

- 3) Reaktion 2. Ordnung
- 4) Michaelis-Menten-Kinetik
- 5) Michaelis-Menten-Kinetik mit kompetitiver Produktinhibierung
- 6) Michaelis-Menten-Kinetik mit kompetitiver Inhibierung ($K_I = [I]$)
- 7) Michaelis-Menten-Kinetik mit nicht-kompetitiver Inhibierung
- 8) Michaelis-Menten-Kinetik mit Substratinhibierung.

Entsprechend dieser Reihenfolge sind auch die Kurven in Abb. 1, 3 und 6 nummeriert.

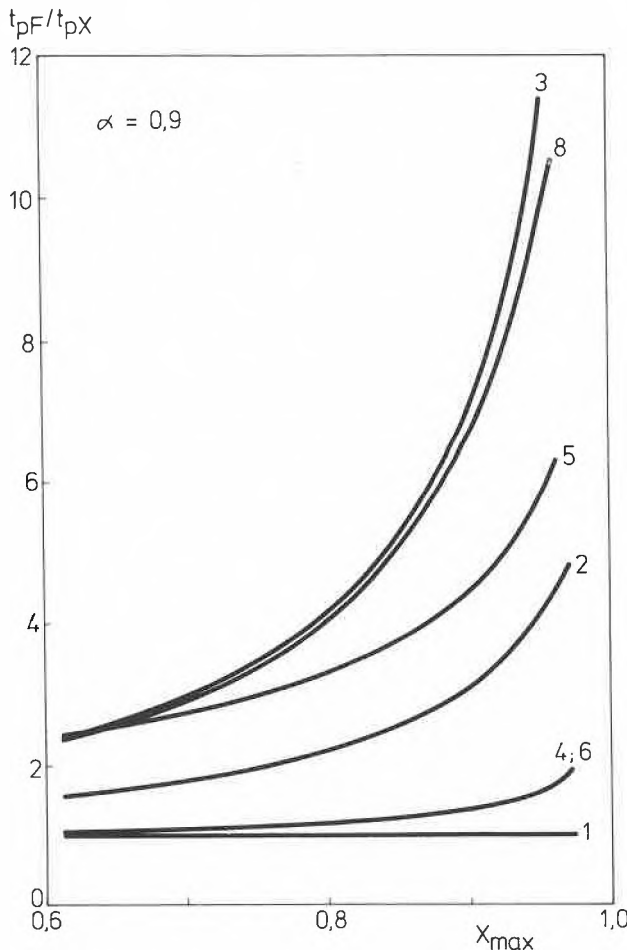


Abb. 1: Katalysatorlebensdauer im Festbettreaktor mit konstantem Durchfluss und Umsatz in Abhängigkeit des Anfangsumsatzes.

Das Verhältnis t_{pF}/t_{pX} wurde aus Gleichung (8) für das Toleranzgrenzenverhältnis $\alpha = 0,9$ berechnet; die Resultate sind in Abb. 1 graphisch dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die Katalysatorlebensdauer im Festbettreaktor mit konstantem Durchfluss für alle Modelle mit Ausnahme der Reaktion nullter Ordnung grösser ist als im Festbettreaktor mit konstantem Umsatz. Da die Reaktion nullter Ordnung unabhängig von der Substratkonzentration und direkt proportional zur Katalysatoraktivität ist, hat die Reaktionsführung keinen Einfluss auf das Endergebnis. Hin-

gegen wird eine sehr grosse Verbesserung der Katalysatorausnutzung bei der Reaktion 2. Ordnung festgestellt, gefolgt von der Michaelis-Menten-Kinetik mit Substrat- und Produktinhibierung. Die einfache Michaelis-Menten-Kinetik wird am wenigsten beeinflusst. Die Verbesserung für alle Modelle wird besonders markant bei hohem Anfangsumsatz (X_{max}). Abb. 2 zeigt den Einfluss der Toleranzgrenzen; als Beispiel wurde die Michaelis-Menten-Kinetik mit kompetitiver Produktinhibierung gewählt. Die Katalysatorausnutzung steigt mit tolerierbaren Grenzen der Umsatzenschwankungen.

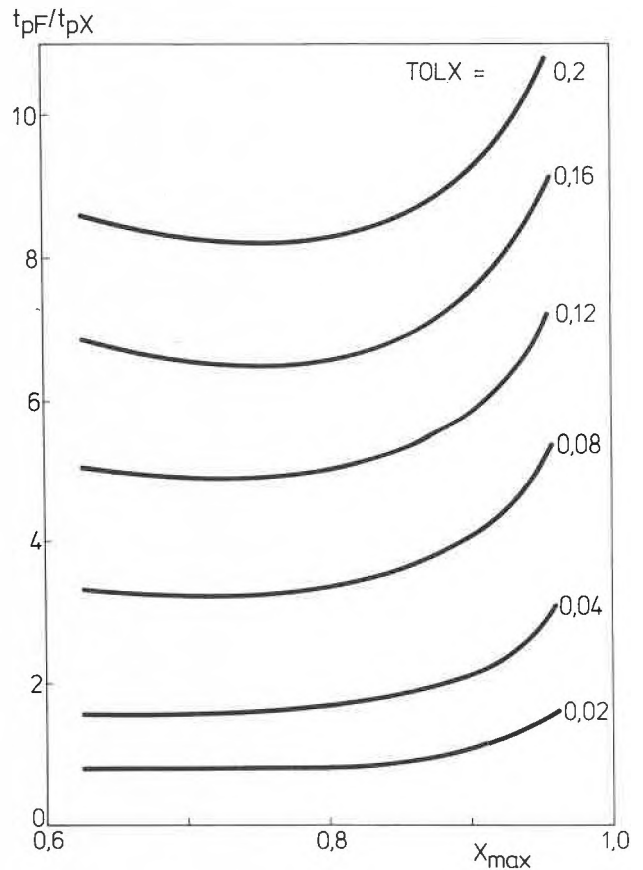


Abb. 2: Katalysatorlebensdauer im Festbettreaktor mit konstantem Durchfluss und Umsatz in Abhängigkeit des Anfangsumsatzes (kompetitive Produktinhibierung).

Katalysatorlebensdauer im Festbett- und Fließbettreaktor (bewegliches Katalysatorbett)

Die Massenbilanz für einen Fließbettreaktor ergibt:

$$\int_0^{Y(L/u_E)} \frac{dY}{r(Y)} = \frac{E_i/u_S}{k_d/u_E} [1 - \exp(-k_d L/u_E)] \tag{9}$$

$$= \frac{E_i LA/F}{k_d L/u_E} [1 - \exp(-k_d L/u_E)] = \frac{W_M/F}{k_d t_{pM}} [1 - \exp(-k_d t_{pM})]$$

Annahmen: Propfströmung für Substrat und Katalysator, Katalysatordeaktivierung 1. Ordnung, Kataly-

satormenge im Fließbettreaktor (W_M) und im Festbettreaktor (W_F) sind gleich; Katalysatorverweilzeit $L/u_E = t_{pM}$.

Die Massenbilanz für den Festbettreaktor lautet:

$$\int_0^{X(t_{pF})} \frac{dX}{r(X)} = \frac{W_F}{F_i} \exp(-k_d t_{pF}) \quad (10)$$

t_{pF} ist die Zeit, nach welcher der Katalysator ausgetauscht werden muss, da:

$$X(t_p) = X_{min} = \alpha X_{max} \quad (11)$$

Der Umsatz im Festbettreaktor sinkt in einem Zyklus von X_{max} auf X_{min} . Im Fließbettreaktor hingegen bleibt er konstant bei \bar{Y} . Die Produktivität ist in beiden Fällen gleich, wenn:

$$\bar{Y} = \left[\int_0^{t_{pF}} X dt \right] / t_{pF} = \left[\int_0^{k_d t_{pF}} X d(k_d t) \right] / k_d t_{pF} \quad (12)$$

Das Integral in Gleichung (12) kann unter Benützung von Gleichung (5) umgeschrieben werden:

$$\int_0^{k_d t_{pF}} X d(k_d t) = \alpha X_{max} k_d t_{pF} + \int_{\alpha X_{max}}^{X_{max}} k_d t(X) dX \quad (13)$$

wobei $k_d t(x)$ mittels Gleichung (7) bestimmt wird.

Nach Substitution in Gleichung (12) ergibt sich für den gesuchten äquivalenten Umsatz im Reaktor mit beweglichem Katalysatorbett:

$$\begin{aligned} \bar{Y} &= \alpha X_{max} + \frac{1}{k_d t_{pF}} \int_{\alpha X_{max}}^{X_{max}} k_d t(X) dX = \alpha X_{max} + \frac{1}{k_d t_{pF}} \\ &\int_{\alpha X_{max}}^{X_{max}} \left[\ln \left(\int_0^{X_{max}} \frac{dX}{r(X)} \right) - \ln \left(\int_0^X \frac{dX}{r(X)} \right) \right] dX \quad (14) \\ &= \alpha X_{max} + \frac{1}{k_d t_{pF}} \left[(X_{max} - \alpha X_{max}) \ln \left[\int_0^{X_{max}} \frac{dX}{r(X)} \right] \right. \\ &\left. - \int_{\alpha X_{max}}^{X_{max}} \ln \left[\int_0^X \frac{dX}{r(X)} \right] dX \right] \end{aligned}$$

Aus Gleichung (9) und (10) folgt:

$$\left[\int_0^{X_{\alpha max}} \frac{dX}{r(X)} \right] / \left[\int_0^{\bar{Y}} \frac{dY}{r(Y)} \right] = k_d t_{pM} \frac{\exp(-k_d t_{pF})}{1 - \exp(-k_d t_{pM})} \quad (15)$$

oder anders geschrieben:

$$\frac{1 - \exp(-k_d t_{pM})}{k_d t_{pM}} = e^{-k_d t_{pF}} \left[\left(\int_0^{\bar{Y}} \frac{dY}{r(Y)} \right) / \left(\int_0^{X_{\alpha max}} \frac{dX}{r(X)} \right) \right] \quad (16)$$

Das Verhältnis t_{pM}/t_{pF} aus Gleichung (7) und (16) dient wieder als Kriterium der Verbesserung der Katalysatorausnutzung im Fließbettreaktor. Für die Berechnungen wurden folgende Parameter verwendet:

Reaktionsgeschwindigkeit	k	=	100,0 h ⁻¹
1. oder 2. Ordnung	k_i	=	100,0 mmol
Substratkonzentration	S_i	=	100,0 mmol

maximale Reaktionsgeschwindigkeit	r_{max}	=	1000,0 mmol/h
Michaelis-Konstante	K_m	=	10,0 mmol
Inhibierungskonstante	K_I	=	1,0 mmol
Toleranzgrenzenverhältnis	α	=	0,9

Abb. 3 stellt den Einfluss von X_{max} auf t_{pM}/t_{pF} dar. Die grösste Erhöhung der Katalysatorlebensdauer ergibt sich wieder bei der Reaktion 2. Ordnung und allgemein bei hohem Umsatz X_{max} .

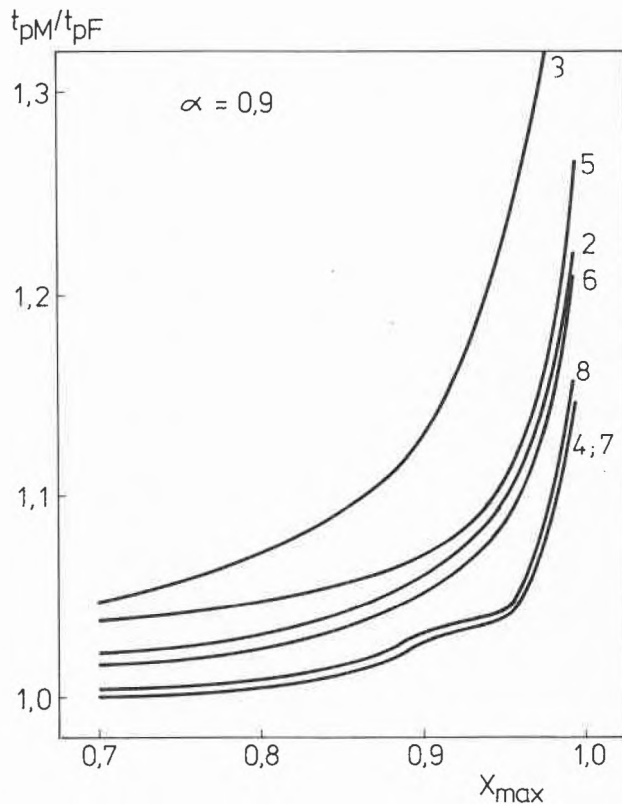


Abb. 3: Katalysatorlebensdauer im Fließbett- und Festbettreaktor in Abhängigkeit des Anfangsumsatzes.

Fließbettreaktoren: isotherm bei optimaler Temperatur und nicht-isotherm bei optimalem Temperaturprofil

Eine Optimierung der Reaktionsführung im Reaktor mit deaktivierendem Katalysator durch Anpassung der Betriebstemperatur wird nur dann sinnvoll, wenn die Aktivierungsenergie der Katalysatordeaktivierung grösser ist als diejenige der katalytischen Reaktion [4]. Die Temperaturverteilung entlang des nichtisothermen Reaktors wurde nach Pontryagin's Maximum-Prinzip [6] bestimmt. Vier Reaktionsmodelle wurden getestet; die Resultate sind in Abb. 4-6 dargestellt. Der Vergleich mit dem isothermen Betrieb ist als Funktion des Verhältnisses der Aktivierungsenergie für Desaktivierungsreaktion und Aktivierungsenergie für die gewünschte Reaktion dargestellt. Abb. 4 oben zeigt den Verlauf der optimalen Betriebstemperatur (isotherm) und die Restaktivität am Reaktorausgang als Funktion des Aktivierungsenergieverhältnisses. Man sieht die Singularität der Temperaturkurve bei

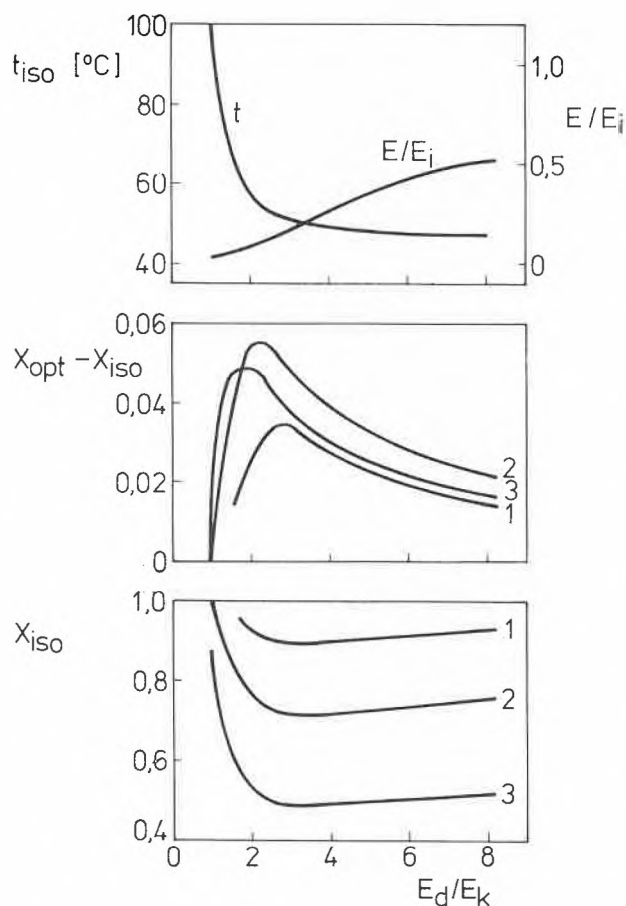


Abb. 4: Einfluss der Aktivierungsenergie für Enzymdesaktivierung auf den Umsatz im Fließbettreaktor mit optimalem Temperaturprofil (kompetitive Produktinhibierung).

- 1 $E_i = 4 \times 10^7$ AU/lt
- 2 3×10^7
- 3 2×10^7

$E_d/E_k = 1$, wobei die Restaktivität asymptotisch zu Null geht. Die Erhöhung der Katalysatorausnutzung für Anfangsaktivitäten ist im mittleren Bild ersichtlich; ein Maximum liegt etwa bei $E_d/E_k \approx 2,5$, wo gleichzeitig der Umsatz im isothermen Reaktor ein flaches Minimum aufweist (Abb. 4 unten). Abb. 5 stellt die Abhängigkeit der gleichen Variablen von der Katalysatorverweilzeit (t_{pM}) dar. Der Umsatz im isothermen Reaktor bei optimaler Temperatur sinkt mit steigender Verweilzeit monoton, wobei die Leistung eines Reaktors mit optimalem Temperaturprofil, verglichen mit demjenigen in einem isothermen Reaktor ($X_{opt} - X_{iso}$), ein Maximum aufweist. Dieser Effekt ist grösser bei der niedrigeren Aktivierungsenergie für die Desaktivierungsreaktion ($E_d = 143$ kJ/mol).

In Abb. 6 sind verschiedene kinetische Modelle getestet. Es zeigt sich, dass das optimale Temperaturprofil im Falle von Substratinhibierung am meisten nützt. Die Sache ist aber sehr kompliziert und hängt von Parameterwerten ab, vor allem von der Aktivierungsenergie.

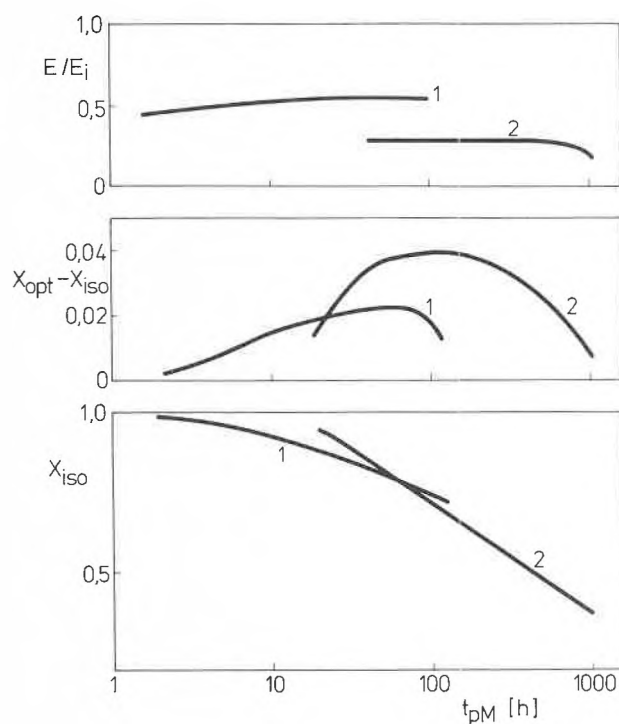


Abb. 5: Einfluss der Katalysatorverweilzeit auf die relative Restaktivität und den Umsatz im Reaktor mit isothermem und mit optimalem Temperaturprofil (kompetitive Produktinhibierung).
1 $E_d = 286$ kJ/mol
2 143

Schlussfolgerungen

Obwohl das gewählte Reaktionsmodell 1. Ordnung für die Desaktivierungskinetik sehr einfach ist und komplexe Einflüsse und Wechselwirkungen Substrat-Katalysator ausschliesst, beschreibt es die Makrokinetik des Desaktivierungsprozesses in der Regel doch sehr gut und wird daher häufig benützt [1, 2, 5, 7]. Unsere Ergebnisse der Desaktivierungsuntersuchungen an β -Galactosidase lassen sich durch dieses Modell einwandfrei interpretieren [8]. Um der Tatsache, dass die Mikrokinetik der Desaktivierung viel komplexer ist, Rechnung zu tragen, wird die Desaktivierungskonstante k_d als scheinbare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 1. Ordnung bezeichnet.

Aufgrund der vorliegenden Arbeit und früherer Untersuchungen kann gesagt werden, dass für typische Werte der Kinetik- und Betriebsparameter der Fließbettreaktor mit optimalem Temperaturprofil die beste Katalysatorausnutzung gewährleistet; es folgt der isotherme Fließbettreaktor und der Festbettreaktor mit konstantem Durchfluss. Die relativ grösste Verbesserung wird aber beim isothermen Festbettreaktor mit konstantem Durchfluss erreicht; dieser Effekt wird besonders markant bei hohem Umsatz X_{max} , wo die Katalysatorlebensdauer viel höher ist als bei konstantem Umsatz. Der Nachteil von Umsatzschwankungen kann durch ein Multireaktorsystem beliebig reduziert werden.

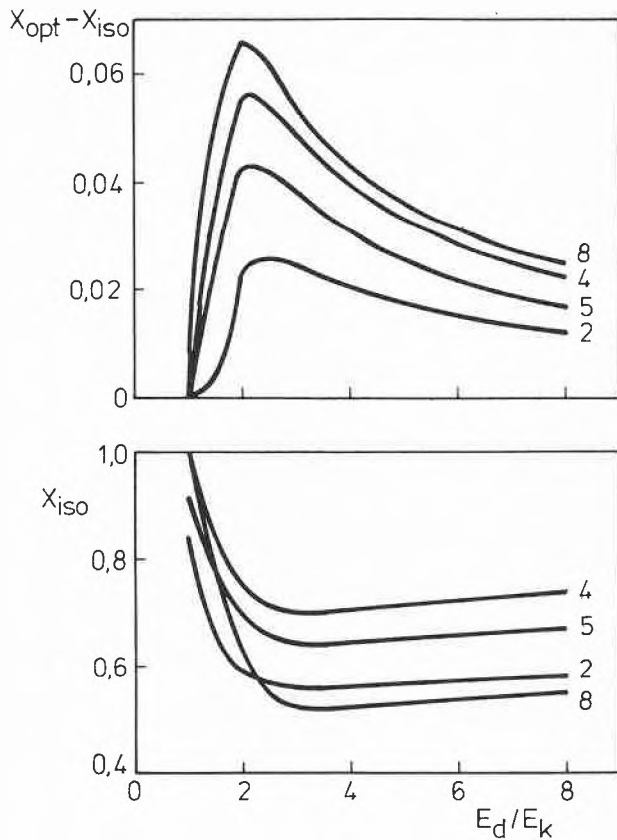


Abb. 6: Umsatzdifferenz zwischen dem Reaktor mit isothermem und mit optimalem Temperaturprofil in Abhängigkeit der Aktivierungsenergie für verschiedene kinetische Modelle (siehe Reaktionsnummerierung).

$$E_i = 3 \times 10^7 \text{ AU/lt}$$

Der isotherme Festbettreaktor bringt zusätzlich 10 bis 30% der Katalysatorlebensdauer sowie den Vorteil des konstanten Umsatzes. Angesichts seiner komplexen Bauweise werden diese Vorteile aber wahrscheinlich nicht genügen. Der Fließbettreaktor mit optimalem Temperaturprofil ist weniger als 10% besser als der isotherme Fließbettreaktor, dafür aber noch komplizierter. Seine Realisation erscheint daher nicht als gerechtfertigt.

Zusammenfassung

Der Betrieb eines Reaktors mit einem Katalysator, der seine Aktivität mit der Zeit verliert, ist immer noch eine Erfahrungssache. Eine optimale Reaktionsführung ist für die Ausnützung des vielfach sehr teuren Katalysators, wie z.B. Enzyme, sehr wichtig.

In dieser Arbeit werden verschiedene kinetische Modellgleichungen für die katalytische (z.B. enzymatische) Reaktion und eine Reaktion 1. Ordnung für die Katalysatordesaktivierung untersucht. Ein isothermer Festbettreaktor mit konstantem Durchfluss, ein isothermer Fließbettreaktor und ein Fließbettreaktor mit optimalem Temperaturprofil als Varianten der Reaktionsführung werden in Betracht gezogen und mit dem konventionellen Festbettreaktor mit konstantem Umsatz verglichen.

Symbole

AU	Aktivitätseinheit ($\mu\text{mol}/\text{min}$)
A	Querschnittsfläche (L^2)
E	spezifische Enzymaktivität im Reaktor (AU/L^3)
E_d	Aktivierungsenergie für Desaktivierungsreaktion (kJ/mol)
E_k	Aktivierungsenergie für Enzymreaktion (kJ/mol)
F	Substratdurchfluss (L^3/t)
K_m, K_I	Konstanten in der Michaelis-Menten-Gleichung (mmol)
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_d	scheinbare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Desaktivierung (t^{-1})
l	Längenposition im Reaktor (L)
L	Reaktorlänge (L)
P	Produktion (mol)
r	Reaktionsgeschwindigkeit ($\text{mmol}/\text{AU t}$)
R	Verhältnis in Gleichung (4)
S	Substratkonzentration (mmol)
t	Zeit
T	Temperatur (K)
t_p	Betriebsperiode
u_E	Lineargeschwindigkeit des Katalysators, bezogen auf Reaktorquerschnitt (L/t)
u_S	Lineargeschwindigkeit des Substrates, bezogen auf Reaktorquerschnitt (L/t)
W	Katalysatormenge im Reaktor (AU)
Y, \bar{Y}	Umsatz und Äquivalentumsatz im Fließbettreaktor
X	konstanter Umsatz, Festbett
α	Toleranzgrenzenverhältnis in Gleichung (5)

Indices

F	konstanter Durchfluss, Festbett
i	Anfangswert
iso	isotherm
max	Maximalwert
min	Minimalwert
M	Fließbett
opt	optimales Temperaturprofil
p	Periode

Dr. chem. J.E. Prenosil, Technisch-chemisches Laboratorium der ETH, 8092 Zürich.

Literatur

- 1 N.B. Havewala und W.H. Pitcher in "Enzyme Engineering", Vol.2, ed. E.K. Pye und L.B. Wingard. Plenum Press, New York (1974).
- 2 W.H. Pitcher: Catal. Rev. Sci. Eng. 12(1) (1975) 37.
- 3 J.E. Prenosil, J. Peter und J.R. Bourne in "Enzyme Engineering", Vol. 5, ed. H.H. Weetal. Plenum Press, New York (1980).
- 4 S. Szepe und O. Levenspiel: Chem. Eng. Sci. 23 (1968) 881.
- 5 J.E. Prenosil, J. Peter und J.R. Bourne: Verf. Technik 11(6) (1980) 392.
- 6 L.S. Pontryagin, V.G. Boltyanskii, R.V. Gramkrelidze und E.F. Mishchenko "The Mathematical Theory of Optimal Processes". Interscience, New York (1962).
- 7 J.E. Bailey und D.F. Ollis "Biochemical Engineering Fundamentals". McGraw-Hill, New York (1977).
- 8 H. Betschart: Techn. chem. Laboratorium ETH, Zürich (persönliche Mitteilung).

Kinetik der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak an einem oxidischen Katalysator*



J.-P. Stringaro



G. Gut

Technisch-chemisches Laboratorium ETH,
CH-8092 Zürich

Abstract

Nitric oxide can be selectively reduced by ammonia to form nitrogen. Depending on the temperature range, either platinum or vanadium oxide are used as catalysts, or the reaction is carried out homogeneously at temperatures around 800°C.

A Langmuir-type kinetic reaction scheme fits the observed data on platinum with high accuracy. On a vanadium oxide catalyst, observations show that the system can be separated into four main reactions; these are the combustion and the decomposition of ammonia, the reduction of nitric oxide by ammonia, and the reduction of nitric oxide by ammonia without the influence of oxygen.

From differential reactor results it is deduced that an adsorption model with high Eley-Rideal character could be useful for the quantitative description of the kinetic system.

Einleitung

Bei allen Verbrennungen entstehen Emissionen von Stickoxiden (NO_x). Wegen ihrer Toxizität sowie der Smogbildung in Anwesenheit anderer Schadstoffe stellen Stickoxide eine zunehmende Belastung unserer Umwelt dar.

Zur Entfernung von Stickoxid aus Abgasen bieten sich folgende Möglichkeiten an:

- Absorption/Oxidation
- Adsorption
- katalytische Zersetzung
- katalytische Reduktion.

Die beiden ersten Methoden ergeben flüssige (Absorption) oder feste (Adsorption) Abfälle, deren Weiterverarbeitung in verwertbare Produkte (Nitrates, Dünger) u. U. wirtschaftlich sein kann. Die katalytische Zersetzung von Stickoxid zu Stickstoff und Sauerstoff an Oxiden des Kupfers, Nickels oder Kobalts wird

* Vorgetragen an der SIA/FVC-Tagung, 14.11.80, Basel, Arbeitsgruppe «Chemische Reaktionstechnik».

zwar bei tiefen Temperaturen begünstigt, verläuft aber extrem langsam.

Bei der katalytischen Reduktion unterscheidet man zwischen selektiver und nicht-selektiver Reaktion. Für letztere werden CO , H_2 und diverse Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel verwendet. Diese Methode wurde vor allem im Zusammenhang mit der Autoabgasentgiftung bearbeitet.

Selektive katalytische Reduktion

Bei der selektiven Reduktion von Stickoxid wird Ammoniak als Reduktionsmittel eingesetzt. Dabei kann bei geeigneten Reaktionsbedingungen NO praktisch quantitativ reduziert werden. Wie Abb. 1 entnommen werden kann, ist dies mit Edelmetallkatalysatoren bereits bei 200°C möglich. Oxidische Kontakte, wie z. B. V_2O_5 , benötigen etwas höhere Temperaturen (250–400°C), zeigen aber gegenüber Edelmetallen einen breiteren Anwendungsbereich. Auch eine homogene unkatalysierte selektive Reduktion ist möglich, sofern bei 800°C gearbeitet wird [1].

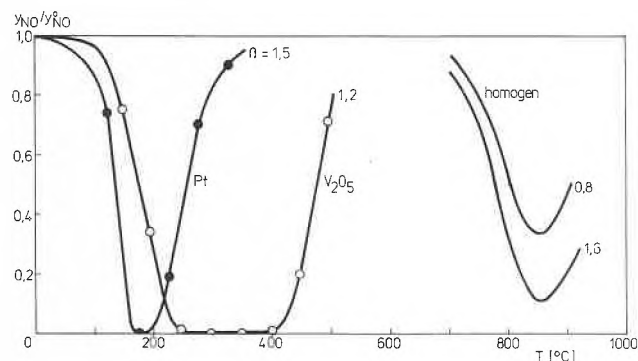


Abb. 1: Stickoxidkonzentrationsverlauf als Funktion der Temperatur für drei verschiedene Reaktionsführungen in sauerstoffhaltigen Abgasen. $\beta = (\text{NH}_3/\text{NO})^\circ$

Einfluss des Sauerstoffes

Bei der selektiven katalytischen Reduktion von NO_x mit Ammoniak wirkt Sauerstoff als Promotor. Dies bedeutet, dass in Anwesenheit von Sauerstoff eine erfolgreichere Stickoxidentfernung bei tieferen Temperaturen möglich ist als in sauerstoff-freier Atmosphäre (Abb. 2). Dies gilt sowohl für Edelmetallkatalysatoren wie auch für oxidische Kontakte. Eine genaue Temperaturkontrolle ist allerdings notwendig, weil bei höheren Temperaturen die Ammoniakverbrennung in den Vordergrund tritt.

Kinetik der selektiven katalytischen Reduktion

Meier und Gut [2] untersuchten die selektive Reduktion von NO an einem Platinkatalysator. Die Reduk-

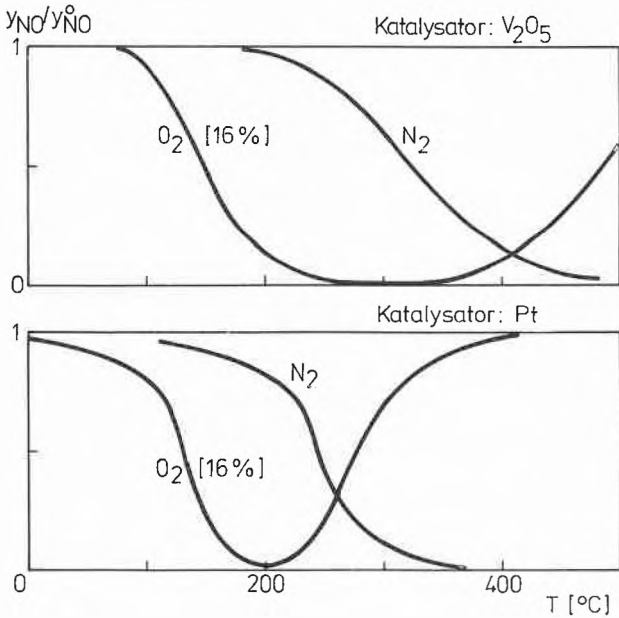
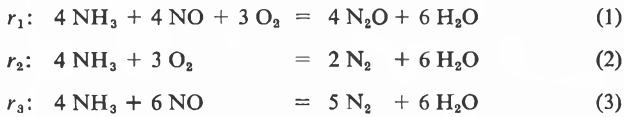


Abb. 2: Einfluss des Sauerstoffes auf die katalytische Reduktion von NO mit NH₃.

tionsvorgänge sowie die Verbrennung von Ammoniak verlaufen entsprechend den stöchiometrischen Gleichungen (1–3):



Die experimentellen Daten konnten durch ein Langmuir-Hinshelwood-Modell (Gleichungen 4–10) mit guter Genauigkeit beschrieben werden:

$$r_1 = k_1 \left[\frac{K_A p_A K_S p_S K_O p_O}{(1 + K_A p_A + K_S p_S)^2 (1 + K_O p_O)} \right] \quad (4)$$

$$r_2 = k_2 \left[\frac{K_A p_A K_O p_O}{(1 + K_A p_A + K_S p_S)(1 + K_O p_O)} \right] \quad (5)$$

$$r_3 = k_3 \left[\frac{K_A p_A K_S p_S}{(1 + K_A p_A + K_S p_S)^2} \right] \quad (6)$$

$$-r_A = r_1 + r_2 + r_3 \quad (7)$$

$$-r_S = r_1 + 1,5 r_3 \quad (8)$$

$$-r_O = 0,75 (r_1 + r_2) \quad (9)$$

$$r_L = r_1 \quad (10)$$

Hierbei bedeuten: A = Ammoniak; S = Stickoxid; O = Sauerstoff; L = Lachgas

Um einen Überblick über das Reaktionsgeschehen an V₂O₅ als Katalysator zu erhalten, wurden vorerst Untersuchungen in einem Integralreaktor über einen breiten Temperaturbereich durchgeführt; Abb. 3–6 veranschaulichen das experimentelle Vorgehen.

In diesen Darstellungen ist die Gaszusammensetzung am Reaktorausgang, bezogen auf die Gesamtmenge stickstoffhaltiger Reaktanden im Eduktgemisch, in Abhängigkeit von der Temperatur für die Fälle: Reduk-

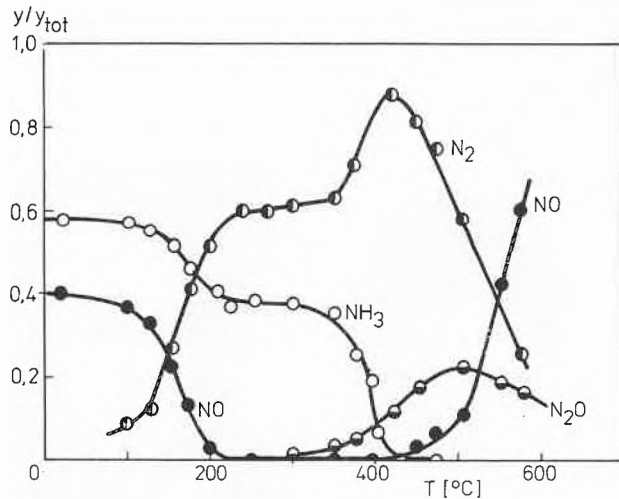


Abb. 3: Reduktion von NO in sauerstoffhaltigem Gas. W/F = 15 kg/mol s

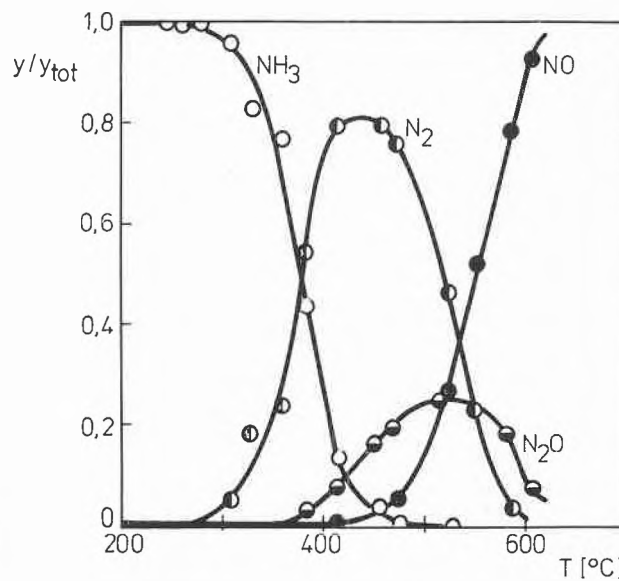


Abb. 4: Verbrennung von NH₃. W/F = 15 kg/mol s

tion von NO in sauerstoffhaltigem Gas (Abb. 3), Ammoniakverbrennung (Abb. 4), Reduktion von NO in sauerstoff-freiem Gas (Abb. 5) sowie die Zersetzung von Ammoniak in sauerstoff-freier Atmosphäre (Abb. 6) aufgetragen.

In Anwesenheit von Sauerstoff startet die Stickoxidreduktion bei einer Temperatur von ca. 100°C; bei 200° wird NO vollständig reduziert (Abb. 3). Da der Temperaturbereich für maximalen Stickoxidumsatz sich bis zu einer Temperatur von 400°C erstreckt, bietet Vanadiumoxid bezüglich Temperaturintervallbreite Vorteile gegenüber Platin, muss doch die Temperatur im Falle von Platin für einen vollständigen Stickoxidumsatz auf ± 20° genau eingehalten werden. Als Reaktionsprodukt fällt zwischen 100 und 300°C nur Stickstoff an. Aus dem Plateau der Ammoniakumsatzkurve kann abgeleitet werden, dass in diesem Temperatur-

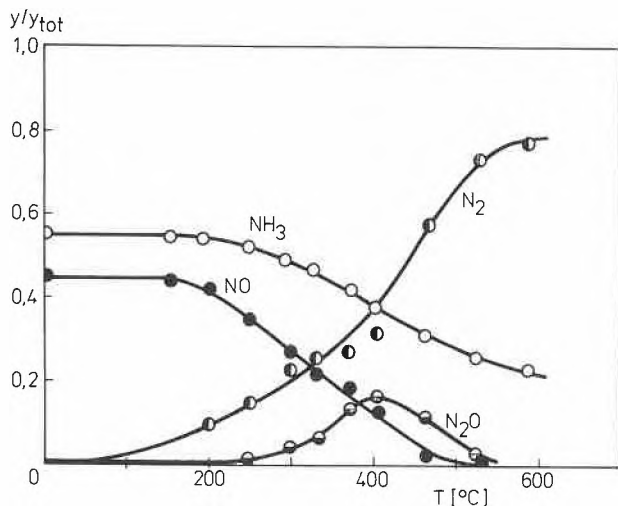


Abb. 5: Reduktion von NO in sauerstoff-freiem Gas. W/F = 15 kg/mol s

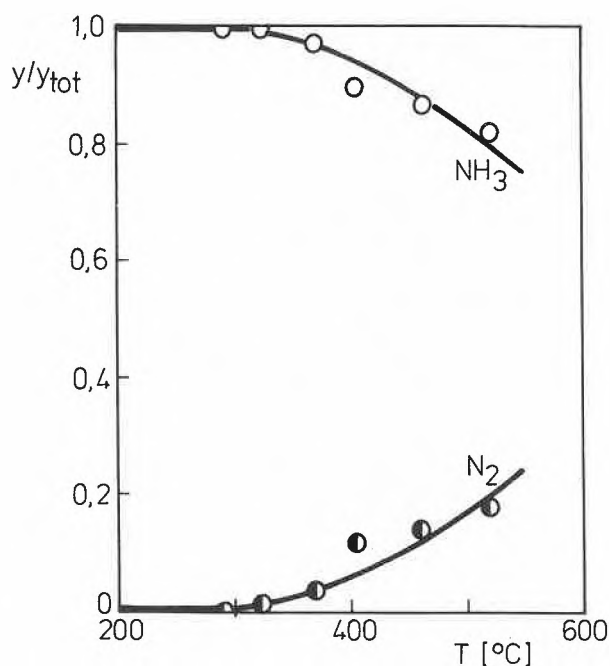


Abb. 6: Zersetzung von NH₃ in sauerstoff-freiem Gas. W/F = 15 kg/mol s

bereich praktisch nur die Reduktion von Stickoxid stattfindet. Ab 300°C wird zusätzliches Ammoniak umgesetzt, bedingt durch die Verbrennung (Abb. 4). Mit weiter zunehmender Temperatur steigt zunächst die Stickstoffkurve weiter an, es wird aber auch Lachgas gebildet. Um 400°C verschwindet alles Ammoniak; ab dieser Temperatur wird im Produktgemisch in vermehrtem Masse Stickoxid festgestellt, über 600°C praktisch ausschliesslich.

Die Ammoniakverbrennung (Abb. 4) liefert weitere Informationen über das Reaktionsgeschehen. Bis 300°C kann praktisch kein Umsatz beobachtet werden. Oberhalb dieser Temperatur ist die Produktverteilung prak-

tisch identisch mit derjenigen in Abb. 3 und belegt die Annahme, dass im höheren Temperaturgebiet das Reduktionsmittel ausschliesslich verbrannt wird.

Führt man die Reduktion von Stickoxid in einem Inertgas durch, so setzt die Reaktion erst etwa bei 200°C ein (Abb. 5) und der Umsatz ist erst oberhalb 500°C bei der gewählten Kontaktzeit vollständig. Als Reaktionsprodukte fallen Stickstoff und Lachgas an, wobei die Lachgasbildung bei tieferen Temperaturen einsetzt als in Anwesenheit von Sauerstoff und auch früher abklingt. Die reine Ammoniakzersetzung (Abb. 6) setzt ab 300°C ein und liefert Stickstoff als einziges Reaktionsprodukt.

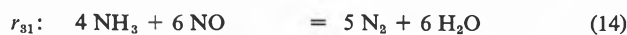
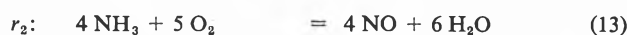
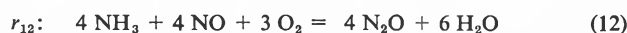
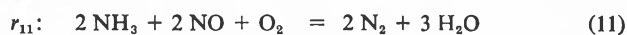
Durch Versuche im Differentialreaktor wurden Informationen über den Einfluss der einzelnen Reaktionspartner auf die Kinetik erhalten; die experimentell ermittelten Abhängigkeiten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Wie der Tabelle entnommen werden kann, zeigen die Reaktionsgeschwindigkeiten bezüglich NH₃- und NO-Verbrauch im untersuchten Konzentrationsbereich ($p_S = 0-1500$ ppm; $p_A = 0-3000$ ppm; $p_O = 0-17\%$) eine lineare Abhängigkeit vom Stickoxidpartialdruck. Diese Gesetzmässigkeit gilt sowohl in An- als auch in Abwesenheit von Sauerstoff und kann dahin interpretiert werden, dass Stickoxid nur sehr schwach adsorbiert wird [3]; die Reaktionsordnung bezüglich Stickoxidpartialdruck liegt bei $n = 1$. Abhängigkeiten anderer Art ergeben sich für die erwähnten Verbrauchsgeschwindigkeiten bezüglich Ammoniakpartialdruck. In diesen Fällen wechselt die Reaktionsordnung n von 1 bei tiefem p_A auf 0 bei hohem. Eine analoge Gesetzmässigkeit gilt auch für den Ammoniakverbrauch als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes.

Tabelle 1: Abhängigkeit der Verbrauchsgeschwindigkeit von Ammoniak (r_A) und Stickoxid (r_S) von den Partialdrücken von Ammoniak (p_A), Stickstoffmonoxid (p_S) und Sauerstoff (p_O).

r	p_A	p_S	p_O
a) in Anwesenheit von Sauerstoff:			
r_A	Ordnungswechsel p_A tief: $n = 1$ p_A hoch: $n = 0$	linear $n = 1$	Ordnungswechsel p_O tief: $n = 1$ p_O hoch: $n = 0$
r_S	Ordnungswechsel p_A tief: $n = 1$ p_A hoch: $n = 0$	linear $n = 1$	Funktion von mehreren Reaktionen, die von p_O abhängig sind
b) in Abwesenheit von Sauerstoff:			
r_A	Ordnungswechsel p_A tief: $n = 1$ p_A hoch: $n = 0$ ohne NO: $n = 1$	linear $n = 1$	
r_S	Ordnungswechsel p_A tief: $n = 1$ p_A hoch: $n = 0$	linear $n = 1$	

Die Abhängigkeit des Stickoxidverbrauches vom Sauerstoffdruck ist etwas komplexer, indem im höheren Temperaturbereich die NO-Verbrauchsrate mit steigendem Sauerstoffpartialdruck ein Maximum durchläuft. Dieses Phänomen kann folgendermassen erklärt

werden: Da in sauerstoffhaltigem Gas durch Ammoniakverbrennung NO erzeugt wird, kommt zum eingesetzten NO noch das durch Verbrennung gebildete dazu, was sich scheinbar in einer Verkleinerung von r_S auswirkt. Die Ammoniakzersetzung (Gleichung 16) verläuft in sauerstoff-freier Atmosphäre bezüglich p_A nach einem Gesetz 1. Ordnung (lineare Beziehung). Aufgrund der experimentellen Befunde können die stöchiometrischen Gleichungen (11–16) formuliert werden:



Bei der Ammoniakverbrennung (13) wurde angenommen, dass primär NO entstehe, das über die Gleichungen (11, 12, 14 und 15) weiterreagiere, wobei je nach Reaktionsbedingungen N_2 , N_2O bzw. NO am Reaktorausgang als Hauptprodukt beobachtet werden kann.

Basierend auf den besprochenen Beobachtungen können die kinetischen Grundgleichungen (17–20) formuliert werden:

$$r_1 = r_{11} + r_{12} = [k_{11} + k_{12}] \left[\frac{K_A p_A p_S K_O p_O}{(1 + K_A p_A)(1 + K_O p_O)} \right] \quad (17)$$

$$r_2 = k_2 \left[\frac{K_A p_A K_O p_O}{(1 + K_A p_A)(1 + K_O p_O)} \right] \quad (18)$$

$$r_3 = r_{31} + r_{32} = [k_{31} + k_{32}] \left[\frac{K_A p_A p_S}{(1 + K_A p_A)} \right] \quad (19)$$

$$r_4 = k_4 p_A \quad (20)$$

Zusammen mit den Gleichungen (21–25), in denen die Stöchiometrie berücksichtigt wurde, lassen sich alle beobachteten Erscheinungen bei der Stickoxidreduktion mit Ammoniak an Vanadiumoxid beschreiben:

$$-r_A = 2(r_{12} + r_2 + r_{31}) + (r_{11} + r_{32} + r_4) \quad (21)$$

$$-r_S = r_{11} + 2r_{12} - 2r_2 + 3r_{31} + 4r_{32} \quad (22)$$

$$-r_O = 0,5r_{11} + 1,5r_{12} + 2,5r_2 + 1,5r_4 \quad (23)$$

$$r_N = r_{11} + 2,5r_{31} + r_4 \quad (24)$$

$$r_L = 2r_{12} + 2,5r_{32} \quad (25)$$

Es sei jedoch vermerkt, dass der aufgestellte Mechanismus ein vorläufiges Reaktionsschema darstellt, das durch weitere quantifizierende Kriterien noch gefestigt oder aber korrigiert werden muss.

Folgerungen

Wie gezeigt wurde, kann Stickoxid mit Ammoniak in Anwesenheit von Sauerstoff quantitativ und selektiv zu Stickstoff reduziert werden, sofern die Temperatur in den erforderlichen Grenzen gehalten wird. Die Anwesenheit von Sauerstoff, die an Platin-Katalysatoren beschleunigend wirkt, zeigt an V_2O_5 den gleichen Effekt. Im Falle von Platin vermag ein kinetisches Modell vom Typ Langmuir-Hinshelwood die experimentellen Daten recht gut wiederzugeben. Für Vanadiumoxid-Katalysatoren ergeben sich etwas komplexere Verhältnisse, indem vier Hauptreaktionen zu berücksichtigen sind: die Zersetzung und Oxidation von Ammoniak, die Reduktion von Stickoxid in Anwesenheit von Sauerstoff und die Stickoxidreduktion unbeeinflusst durch Sauerstoff. Aus diesen Befunden sowie aus den Versuchen im Integral- und Differentialreaktor lässt sich schliessen, dass ein etwas modifiziertes Adsorptionsmodell (Eley-Rideal-Mechanismus) zur Beschreibung der Kinetik im Falle von Vanadiumoxid-Katalysatoren herangezogen werden kann.

Zusammenfassung

Stickoxid lässt sich mit Ammoniak quantitativ und selektiv zu Stickstoff reduzieren. Je nach Temperatur wird Platin oder Vanadiumoxid als Katalysator eingesetzt; bei 800°C verläuft die Reaktion sogar unkatalysiert.

Im Falle von Platin vermag ein kinetisches Modell vom Typ Langmuir-Hinshelwood die experimentellen Daten recht gut zu beschreiben. Für Vanadiumoxid-Katalysatoren ergeben sich etwas komplexere Verhältnisse, denn es zeigte sich, dass das System aus vier Hauptreaktionen besteht: Zersetzung und Oxidation von Ammoniak, Reduktion von Stickoxid in Anwesenheit von Sauerstoff und Stickoxidreduktion unbeeinflusst durch Sauerstoff.

Aus diesen Befunden sowie aus Versuchen im Integral- und Differentialreaktor lässt sich schliessen, dass im Falle von Vanadiumoxid-Katalysatoren ein Adsorptionsmodell vom Typ Eley-Rideal zur quantitativen Beschreibung der Kinetik herangezogen werden kann.

J. P. Stringaro und Prof. Dr. G. Gut, Technisch-chemisches Laboratorium ETH, CH-8092 Zürich.

Literatur

- 1 L. J. Muzio und J. K. Arand «Homogeneous Gas Phase Decomposition of Oxides of Nitrogen». Report No. EPRI FP-253 (1976). US Department of Commerce.
- 2 H. Meier und G. Gut: *Chimia* 31 (1977) 19; *Chem. Engng. Sci.* 33 (1978) 123.
- 3 M. Inomata et al.: *J. Catalysis* 62 (1980) 140.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Jakob Alfred, Stud. Chem. HTL Burgdorf, Bernstrasse 73, 3122 Kehrsatz

Müller Markus, Dipl. Chem. ETH, Burg, 8706 Meilen

Roos Thomas, Stud. Chem. HTL Burgdorf, Kreuzstrasse 17, 5013 Niedergösgen

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

Chronik

Friedrich-Miescher-Preis



Der Friedrich-Miescher-Preis 1981 wurde an der Jahrestagung der Union Schweizerischer Gesellschaften für experimentelle Biologie (22. März 1981, Lausanne) einem jungen Biochemiker, PD Dr. *Jörg Stucki* (39), Oberassistent am Pharmakologischen Institut der Universität Bern verliehen.

PD Dr. Jörg Stucki

Die Auszeichnung erfolgte in Anerkennung seiner originellen und grundlegenden Arbeiten über die Anwendung der Prinzipien der irreversiblen Thermodynamik in der Biochemie, insbesondere auf den Energiestoffwechsel in Mitochondrien. In den Mitochondrien findet die oxidative Phosphorylierung statt. Bei diesem Vorgang wird durch Oxidation von organisch gebundenem Wasserstoff Energie freigesetzt und zur Synthese von ATP (Adenosin-triphosphat) verwendet. Das ATP ist die energetische «Währungseinheit» der Zelle, womit die meisten energieverbrauchenden Prozesse des Organismus angetrieben werden. Die vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützten thermodynamischen Untersuchungen von Stucki haben nun die theoretischen Bedingungen ermittelt, unter denen die Produktion von ATP mit dem bestmöglichen Wirkungsgrad erfolgt. Experimentelle Untersuchungen ergaben, dass diese Bedingungen in der lebenden Zelle erfüllt sind. Der Zelle ist also im Laufe der biologischen Evolution eine praktisch optimale Lösung ihrer Energieumwandlungsprobleme gelungen. Stucki konnte im weiteren zeigen, dass die oxidative Phosphorylierung langfristig durch Wahl eines geeigneten ökonomischen Kopplungsgrades der Energieumwandlung den jeweils vorherrschenden energetischen Bedürfnissen der Zelle angepasst wird. Dagegen wird die Kurzzeitregulation optimalen Wirkungsgrades durch spezielle Enzyme gewährleistet, die,

durch eine sogenannte thermodynamische Pufferung, Schwankungen des Energieverbrauchs um einen Idealwert ausgleichen können.

Der Preis wurde 1969 aus Anlass des Jubiläums 100 Jahre der Entdeckung der Nukleinsäuren vom Friedrich Miescher-Institut Basel gestiftet.

Ehrungen – Ernennungen

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Prof. *Duilio Arigoni* hat die Flinton Medal der Royal Society of Chemistry (London) erhalten und ist zum Ehrenmitglied der Società Chimica Italiana ernannt worden.

Prof. *Vladimir Prelog* ist zum «Membre étranger» der Académie des Sciences, Paris, ernannt worden.

Prof. *Heinrich Zollinger* ist von der Society of Dyers and Colourists in Grossbritannien, der ältesten und berühmtesten wissenschaftlichen Gesellschaft der Textilchemiker, aufgrund seiner Arbeiten über Färbetheorien zum Ehrenmitglied ernannt worden.

Dr. *Jürg Fröhlich* (geb. 1946) wurde zum ordentlichen Professor für theoretische und mathematische Physik gewählt.

Dr. *Thomas Maurice Rice* (geb. 1939) wurde zum ordentlichen Professor für Theoretische Physik gewählt.

Dr. *Ernst Boller*, an der eidgenössischen Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau, wurde für das Lehrgebiet «Schädlingsbekämpfung», zum Privatdozenten ernannt. – Dr. *Alexander Schenck*, am Laboratorium für Hochenergiephysik des SIN, wurde für das Lehrgebiet «Experimentalphysik», zum Privatdozenten ernannt. – Dr. *Hans Jakob Vollenweider*, am Institut für Zellbiologie, wurde für das Lehrgebiet «Zellbiologie, insbesondere molekulare Genetik», zum Privatdozenten gewählt.

Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Freiburg

Am 20. März 1981 besammelte sich die Schweizerische Chemische Gesellschaft im Anschluss an ihre Geschäftssitzung zu ihrem Frühjahrssymposium in der Aula Magna der Universität Freiburg. Nach einführenden Worten des Präsidenten, Prof. Dr. *Edgar Heilbronner* (Basel), entbot ein Vertreter des Staatsrats von Freiburg, Herr *Jean-Claude Gauthier*, Dienstchef im Erziehungsdepartement, die Grüsse der Freiburger Regierung und beleuchtete die Geschichte der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität im Lichte des Jubiläums 500 Jahre der Zugehörigkeit Freiburgs zur Schweizerischen Eidgenossenschaft. Anschliessend wurden zwei junge Forscher auf Grund ihrer hervorragenden wissenschaftlichen Arbeiten durch die Übergabe des Werner-Preises mit Medaille geehrt: Prof. Dr. *Andrea Vasella* (Freiburg) und Prof. Dr. *Albert Fischli* (Basel). Vgl. CHIMIA 35 (1981) 117.

Der wissenschaftliche Teil wurde vom lokalen Organisator des Symposiums, Prof. Dr. *Edwin Haselbach* eingeleitet, der die Bedeutung des Symposiumsthemas «Ladungstransfer-Prozesse in Chemie und Biochemie» den ca. 200 Gästen aus dem In- und Ausland umschrieb. Als erster Referent konnte Prof. *Albert Weller* (Göttingen) begrüsst werden, der als Doyen der physikalisch-chemischen Ausrichtung des Themas, die entsprechenden Grundlagen zum Verständnis der folgenden Vorträge legte. Prof. *Christopher Foote* (Los Angeles) berichtete über Ladungstransferkontrollierte Prozesse in der organischen Photochemie, insbeson-

dere über deren erst kürzlich erkannte Bedeutung in Reaktionen von Singulett-Sauerstoff, die einerseits nutzbringende Anwendung in der organischen Synthese haben, deren Untersuchung aber andererseits auch im Hinblick auf die zerstörerische Aktion des Sonnenlichts und vielfältige Kunststoffmaterialien von wirtschaftlich grosser Bedeutung ist.

Prof. *J.M. Savéant* (Paris) behandelte das Thema aus der Sicht des organischen Elektrochemikers und zeigte, wie durch eine Steuerung der Reaktionsbedingungen ein gegebenes Ausgangsmaterial in eine Vielfalt von Produkten umgewandelt werden kann. Diese Variabilität der Versuchsbedingungen ist eine besondere Eigenschaft der durch elektrischen Strom induzierten chemischen Ladungstransfer-Prozesse und verspricht damit eine breite Anwendung in der elektrochemischen Synthese.

In der Nachmittagssitzung berichtete Prof. *Michael Graetzel* (Lausanne) über Ladungstransfer-Prozesse in künstlichen Sonnenenergie-Speichersystemen. Gezeigt wurden neuartige Katalysatoren, die – von Sonnenlicht bestrahlt – Wasser in seine elementaren Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff zu spalten vermögen. Eine anschliessende Wiederverbindung der beiden Gase in einer Brennstoffzelle führt direkt zur Produktion von elektrischem Strom. Eine technologische Auswertung der Ergebnisse dieser Grundlagenforschung wird allerdings noch einige Zeit auf sich warten lassen müssen.

Als letzter Referent berichtete Prof. *H. Witt* (Berlin) über die entscheidende Rolle von Ladungstransfer-Prozessen in der Photosynthese der Pflanzen. Im Gegensatz zum Menschen gelingt es den Pflanzen schon seit undenklichen Zeiten, Wasser mit Hilfe von Sonnenlicht in seine elementaren Komponenten aufzuspalten. Der Wasserstoff wird zusammen mit der Kohlensäure der Luft zum Aufbau des pflanzlichen Körpers verwendet, die Abgabe des Sauerstoffs erlaubt Menschen und Tieren die Atmung. Der Referent wusste den bis heute bekanntesten äusserst komplexen biophysikalischen und biochemischen Apparat der pflanzlichen Photosynthese aufzuzeigen, wies jedoch auch auf viele noch ungelöste Fragen hin, deren zukünftige Erforschung auch im Hinblick auf die dringend benötigten Alternativenergien des Menschen von Bedeutung ist.

Auf die wissenschaftlichen Vorträge folgten abschliessende Dankesworte des Präsidenten der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft an die Referenten sowie an die lokale organisatorische und administrative Seite.

Die nüchterne Wissenschaftlichkeit der Tagung erhielt schliesslich noch eine herzliche Note, indem eine reizende «Sensler Kränzliochter» dem Präsidenten zu seinem 60. Geburtstag am 11. Mai mit einem Blumenstraus und zwei «Müntschli» gratulierte.

Results from Berlin's Conference Sharpen IEA'S Focus on Positive Energy Conservation

The IEA Conference on New Conservation Technologies and their Commercialisation was held in Berlin from April 6 to 10, 1981. It was attended by over nine hundred people from 27 countries, and about 300 papers were presented.

The prime objective of the Conference was to identify options for maximising short to mid-term energy savings in the IEA countries so as to keep the energy supply/demand balance in equilibrium. Only by such an equilibrium can the economies of the Western industrialised countries prosper; increasingly expensive primary energy sources make it essential to use energy wisely and efficiently.

Energy conservation needs and markets for new technologies were identified by the Conference in these end-use sectors: residential and commercial, industrial and transportation. R & D results from various technologies were described in relation to these needs and markets. At the concluding session, the *technology priorities* emerged so that emphasis in R & D efforts and funds might be placed on those technologies which promised timely and substantial energy savings or, in some cases, substantial oil

substitution. *Policy measures* to realise market penetration of conservation technologies were formulated with a sense of urgency by the participants, bearing in mind the continuing nature of the energy problem and the long lead times from technological innovation to market acceptance.

From these recommendations will follow an IEA strategy for developing energy conservation technologies. It will involve the means and timing of the introduction of technologies, and implementing measures which concern the whole fabric of society in the IEA member countries.

Nearly 90% of all building which are expected to exist in the year 2000 are already built in most IEA countries—building stock turnover is inherently low. The greatest potential saving in the *Building Sector* are therefore in the *retrofitting* of existing houses and office buildings. Savings of up to 50% can be achieved compared with the efficiency of housing stock existing in 1973, the year of the oil embargo. New buildings can achieve 50 to 75% energy efficiency gains, and in some particular cases 90% is quite feasible. Since $\frac{1}{3}$ to $\frac{1}{2}$ of the total energy used in IEA countries is consumed in this sector, this is clearly a target for prime attack. Approaches have to be regional in nature, taking into account specific social, political and climatic conditions. Governments have a significant role to play, especially through the revision of *building codes* which are frequently behind the technical and economic achievable levels of today. The need was stressed that an authoritative and comprehensive *data base* was required to achieve significant penetration of conservation technologies ... this data base is required by builders, governments and users alike, and it was suggested that the IEA give this urgent attention.

About 35% of energy consumption is in *industry*, and because of strained profit margins in recent years, much initial progress has already been made in the efficient use of that energy. *Pay back period* was a recurrent theme in the industrial sector, with government encouragement in some form being thought necessary for periods greater than 3 years. Since energy efficiency is only obtained by optimising the entire system in a given industry, an improvement in *systems analysis technologies*, as well as the use of specific technologies was urgently required. Technologies highlighted by industry included the use and further development of heat pumps, combustion systems and overall control systems.

The *Transportation Sector*, besides being the largest user of petroleum, is almost totally dependent upon it. It is very vulnerable in times of crisis. The largest user by far is the private automobile where existing technologies result in over 80% of the available petroleum energy being lost without useful work being done. Therefore the recommendations in this area called for the continued *reduction of petroleum use* in transport by increased efficiency and substitution technology. More *efficient engines, automatic controls, reduced weight and metal substitution, improved aerodynamic designs and drive trains* will continue to be pressed with vigour. *Petroleum substitutes* must continue to be sought, and extenders such as *gasohol* used to the full. *Electric cars* still depend for wide market penetration upon further advances in batteries. While the latter have been impressive recently allowing cars to have greater range and flexibility, it was thought that little real substitution might be made from this technology in the next ten years.

While it is sometimes tactically assumed that information is abundant in the conservation area, the Conference participants were heavily of the opinion that this was largely an illusion. Standardisation of measurement was poor and little follow-up on the results of experiments and demonstrations had taken place.

The IEA was urged by the Conference to attack this fundamental shortcoming with some urgency. The IEA will review this and other recommendations with a view to accelerating the introduction of new technologies and practices into the market place. The Conference felt strongly that only by taking vigorous

measures in conservation at this time, could future costly energy supplies be able to meet the needs of economies with even a modest growth rate.

Neue SGCI-Fachgruppe

Innerhalb der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) ist soeben eine Fachgruppe «Diagnostica und Diagnosticageräte» gegründet worden. Sie umfasst Hersteller und Importeure von Stoffen, welche ausserhalb des menschlichen oder tierischen Körpers zur Erkennung von dessen Zustand oder Funktion dienen (Diagnostica), sodann von Geräten, welche mit Diagnostica zusammenwirken (Diagnosticageräte).

Der Gruppe geht es vor allem darum, die gemeinsamen Interessen gegenüber Behörden sowie auf internationaler Ebene (im Rahmen des europäischen Dachverbandes) wahrzunehmen. Die Gruppe steht SGCI-Mitgliedfirmen, die sich auf diesem Bereich betätigen, offen. IC

Veranstaltungen

Inland

Berner Chemische Gesellschaft. 1. Juli 1981: Dr. M. Schnitzer (Agriculture Canada, Chemistry and Biology Research, Ottawa, Ontario KIA OC6), The Chemistry of Humic Materials. (Um 16.30 Uhr im Mittleren Hörsaal Nr. 16 der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, 3012 Bern.)

Chemische Gesellschaft Fribourg. 23. Juni 1981: Prof. Dr. U. P. Schlunegger (Institut für organische Chemie, Universität Bern), Moderne Massenspektrometrie in der Organischen und Biologischen Chemie. (Um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg, Pérolles.)

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 24. Juni 1981: Prof. Dr. Hans H. Jaffe (Department of Chemistry, University of Cincinnati/USA), The calculation of spectra of organic molecules. (Um 17.15 Uhr im Auditoire C. Collège propédeutique, Université de Lausanne-Dorigny.)

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 25. Juni 1981: Dr. W. Brinkmann (Bundeskriminalamt, Wiesbaden), Bildverarbeitung am Bundeskriminalamt. – 9. Juli 1981: H. D. Fisher (Tucson, Arizona), Development of a Digital Video Substraction System for Intravenous Angiography. (Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C3, Clausiusstrasse 26.)

ILMAC 81 mit 6. Schweizerischem Treffen für Chemie

Vom 29. September bis 2. Oktober 1981 findet in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel die ILMAC 81, 8. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie, statt. Bis Anfang April 1981 haben sich 302 Aussteller aus 9 Ländern, die 800 Lieferwerke aus 19 Ländern vertreten, mit einer Netto-Standfläche von 11 849 m² angemeldet.

Im Rahmen der Fachmesse werden einige der im Patronatskomitee vertretenen Institutionen, Verbände und Gesellschaften unter dem Titel «6. Schweizerisches Treffen für Chemie» mehrere Begleitveranstaltungen durchführen.

Am 30. September veranstaltet die Schweizerische Gesellschaft für Automatik eine Tagung über «Aspekte der Mensch-Maschinen-Kommunikation (MMK) zur Führung automatisierter chemischer Prozesse». Die Schweizerische Gesellschaft für Thermoanalytik und Kalorimetrie (STK) befasst sich während zwei Tagen (30. September und 1. Oktober) mit dem Thema «Chemische Thermodynamik in der angewandten Forschung». Am 1. Oktober führen ferner die Fachgruppe für Verfahrens- und Chemieingenieur-Technik (FVC) des Schweizerischen Ingenieur- und Architekten-Vereins (SIA) eine Tagung über Verfahrens- und

chemische Reaktionstechnik und die Schweizerische Gesellschaft für Mikrobiologie eine solche über Biotechnologie durch. Dem Problem der Qualitätssicherung und Produkthaftung schliesslich widmet sich am 2. Oktober die Schweiz. Vereinigung diplomierter Chemiker HTL (SVCT).

Die ILMAC, als deren Veranstalter der Schweiz. Chemiker-Verband verantwortlich zeichnet, hat mit den sie begleitenden Tagungen seit ihrem Bestehen stets an Bedeutung zugenommen. Die beschleunigte, wissenschaftlich-technische Entwicklung, vor allem als Folge der Fortschritte in der Elektronik und neuer Vorgaben bezüglich Rohstoffe, Energie und Umwelt, wird auch die ILMAC 81 prägen.

Ausland

International Conference to Address Innovations in Chemistry to meet World's Nutritional Needs

New developments in chemistry and the biological sciences that can help to meet the nutritional needs of the world's population in the next two decades will be the focus of a major International Conference on Chemistry and World Food Supplies—The New Frontiers.

The nonpolitical, interdisciplinary conference, scheduled for 2–6 February 1982 at the Philippine International Convention Center in Manila, will bring together scientists, technologists, industrial managers, and agricultural specialists to develop future research directions and priorities designed to meet the mounting problem of providing adequate food and nutrition for the growing populations in developing nations.

Cosponsored by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) and the International Rice Research Institute (IRRI), based in the Philippines, it is the second in a series of international meetings designed by IUPAC to identify and address world needs amenable to solutions through chemistry. The first CHEMRAWN (Chemical Research Applied to World Needs) conference, on future supplies of organic raw materials, was held in Toronto in 1978.

CHEMRAWN II will explore the most recent advances in the fields of chemistry, biochemistry, and biology—with emphasis on molecular biology—that can be used to help meet the critical needs of agricultural production and food processing. It is specifically designed to:

- identify and put into perspective those areas of research and development that could significantly increase food production and improve food storage and processing;
- strengthen scientific research in developing nations, particularly in those areas which do not require excessive capital and human resources; and
- accelerate implementation of research priorities and objectives by fostering cooperation between governments, industries, and universities.

Nobel laureates Norman E. Borlaug, International Maize and Wheat Improvement Center, Londres, Mexico, and Melvin Calvin, University of California, Berkeley, co-chair the conference program committee. Nyle C. Brady of IRRI (chairman of CHEMRAWN II), Bryant W. Rossiter of Eastman Kodak Company (vice-chairman of CHEMRAWN II), and other prominent scientists from industrial and developing countries also are involved in planning the conference.

A major national leader from a developing nation will keynote the conference on 2 February, followed by other world experts who will examine economic, social, and political factors; the role of implementing institutions; and the potential for chemistry and agriculture to meet the world's growing food problems.

On 3–4 February key scientific and technological leaders will present invited technical papers in concurrent sessions on: the role of chemistry in raising agricultural productivity; improvements in the preparation, storage, and processing of food; and

new frontiers in food production and processing, including such areas as genetic engineering, the biochemistry of plant stress, growth regulators, potential of cell and tissue culture, photosynthetic activity, nitrogen fixation, pheromone chemistry, and biomass utilization.

The last two days of the conference will be devoted to a detailed examination of the «new frontiers», to specific proposals for advancing scientific research in developing countries, and to the

preparation of a summary, conclusions, and recommendations. These will be published in book form and made widely available to policymakers worldwide.

For further details about CHEMRAWN II, please contact the CHEMRAWN II Coordinating Office (The International Food Policy Research Institute, 1776 Massachusetts Avenue, N.W., Washington, D.C. 20036, USA, phone (202) 862-5653).

Buchbesprechungen

Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry

Vol. 9: Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry. By J.R. Blackborow and D. Young, 1979. 76 Figs, 32 Tab., XIII + 202 pages, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York. Preis gebunden DM 98,-.

Cette courte monographie fait le point sur la technique relativement récente de la synthèse organique et organométallique à l'aide des vapeurs atomiques des métaux (SVM). Un premier chapitre résume les principes de base ainsi que les réactions principales entre les atomes métalliques et une phase condensée (organique, gaz rares et diatomiques, halogénures métalliques). Les auteurs décrivent ensuite les différentes techniques expérimentales avec abondance de figures et tableaux de données qui devraient permettre au chimiste intéressé de construire son propre réacteur et le guider dans les aspects pratiques d'une synthèse. Le troisième chapitre traite du comportement des atomes métalliques dans les matrices. Les auteurs font appel aux résultats de la spectroscopie par isolation en matrice avec quelques exemples bien choisis, sans prétendre donner une revue exhaustive de cette technique apparentée à la SVM. Enfin, le dernier chapitre, qui est le plus long, est une synopsis des résultats de la SVM jusqu'en 1978 et constitue une excellente source bibliographique.

Le texte est clair et concis, peu de fautes typographiques subsistent et l'index est utile. En raison de développement rapide de la SVM, les auteurs se sont cru obligés d'inclure un supplément sur les résultats plus récents (de 1978 à mi-1979). Ce louable souci d'actualité révèle cependant le défaut majeur de cette monographie, qui est le danger d'être périmée en très peu d'années.

R. Roulet

H. Staudinger, H. Mark und K.H. Meyer – Thesen zur Grösse und Struktur der Makromoleküle

Von Claus Priesner. X + 389 Seiten mit 26 Abb. und 24 Tab. 1980. Verlag Chemie Weinheim/New York. Preis Leinen DM 98,-. Der Untertitel des zu besprechenden Buches «Ursachen und Hintergründe eines akademischen Disputes» soll vermutlich die Absichten umschreiben, die der Verfasser mit der Wiedergabe von ausgewählten Veröffentlichungen und der Korrespondenz der drei Wissenschaftler hatte, die ab 1920 sich mit «Thesen zur Grösse und Struktur der Makromoleküle» in erster Linie beschäftigt haben. Ein Disput und insbesondere der Stil, in dem er ausgetragen wird, ist nur aus der Zeit heraus begrifflich erfassbar; heute sind nämlich die Beweggründe des Streites praktisch unverständlich, da ja die Existenz und Bedeutung des Makromoleküls zum selbstverständlichen Wissen nicht nur des Chemikers gehören. Die damalige Leistung Staudingers war die experimentelle Beweisführung für die Richtigkeit seiner Annahmen. So widerspricht diese Tatsache der Feststellung des Verfassers, «dass die grossen Entwicklungslinien der Naturwissenschaft aus dem Schaffen und dem Ideenpotential Vieler hervorgehen ...». Sicherlich stand am Beginn der Geschichte des Makromoleküls keine freundschaftliche Kooperation, wie wir sie heute – auch aufgrund anderer wissenschaftlich/technischer Voraussetzungen – anstreben. – Es ist zweifellos das Verdienst des Buches, temperamentvolle und geschichtlich interessante

Briefe vor dem Vermodern in Museumsgewölben bewahrt zu haben.

H. Batzer

Auswertung von Mess- und Versuchsdaten mit Taschenrechner und Tischcomputer

Von Siegfried Noack. 1980. XVI + 582 Seiten und Abb. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin/New York. Preis gebunden DM 49,-.

Das Vorwort zum Buch schrieb der Autor im November 1979, doch die vorgestellten Taschen- und Tischrechner sind heute mindestens 2–3 Jahre alt. Man wird hier wieder vor das Problem gestellt, das auch heute noch bei der Anschaffung eines Rechners auftaucht: Wie lange geht es, bis das neuere, bessere Modell zu einem geringeren Preis erhältlich ist? Zum Glück sind wenigstens die in der Statistik verwendeten Algorithmen einem weniger raschen Wandel unterworfen. –

Nach einer kurzen Erläuterung von einigen Charakteristika der bekanntesten Fabrikate aus dem Markt der Taschen- oder Tischcomputer folgt eine Einführung in die Technik der Programmierung solcher Rechner. Wir glauben nicht, dass diese Angaben auf sehr lange Zeit anwendbar bleiben werden. Bereits sind Taschenrechner erhältlich, die in BASIC programmierbar sind. Das Buch entspricht aber sicher dem aktuellen Stand und bietet eine ausgezeichnete Einführung in die Behandlung statistischer Probleme mit den heute gängigen Hilfsmitteln am Arbeitsplatz. Ein zweiter Teil umfasst die Berechnungen zu den bekanntesten statistischen Grössen und Prüfverfahren und gibt auch eine ganze Reihe von ausgearbeiteten Programm-Beispielen.

H. Stauffer

Neue Druckschriften

L'Industrie chimique suisse au seuil des années 1980: dangers, défis et possibilités

Par Laszlo Unger, Economiste, Givaudan S.A., Genève

Bulletin no 21, janvier 1981; Société d'étude de la prévision et de la planification.

Commandes par le Secrétariat de la Société d'Etude de la Prévision et de la Planification, CH-1015 Dorigny, tél. 021/241147.

«Study abroad – Etudes à l'étranger – Estudios en el extranjero»

(engl./fr./spanisch, 1011 S.; Verkaufspreis SFr. 21.15)

Die 23. Ausgabe über Studien im Ausland beschreibt mehr als 200000 Möglichkeiten für den Erhalt von Studien- und Reise stipendien, Assistentenstellen und finanzielle Hilfe in mehr als 100 Ländern für die akademischen Jahre 1981/82 und 1982/83. Ferner liefert sie nötige Informationen über den Aufenthalt im Gastland.

Nationale schweizerische Unesco-Kommission, Commission Nationale Suisse pour l'UNESCO

Sekretariat/Secrétariat: Eidgenössisches Departement für auswärtige Angelegenheiten/Département fédéral des affaires étrangères, CH-3003 Bern/Berne, Eigerstrasse 71

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Rovactor

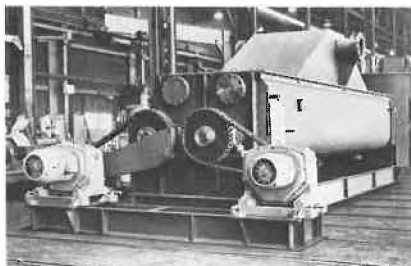
Der neue Luwa-Rovactor erweitert das angestammte Tätigkeitsgebiet der Dünnschicht-Technologie, in welcher Luwa weltweit eine führende Stellung einnimmt. Dieser allseitig beheizbare Schaufelblattapparat eignet sich für die kontinuierliche wie für die chargenweise Verarbeitung von rieselfähigen Pulvern, Granulaten, Pasten, Slurries und Schlämmen.

Verfahrensschritte wie Trocknen, Kühlen, Erhitzen, Mischen oder chemische Reaktionen können unter atmosphärischen Bedingungen, Vakuum oder Druck durchgeführt werden. Durchsatzmengen in kontinuierlichem Betrieb bis zu 500000 Jahrestonnen sind realisierbar.

Typische Einsatzgebiete des Rovactors sind:

- Trocknen von rieselfähigen Pulvern und Granulaten,
- Erwärmen/Kühlen von Feststoffen,
- Schlammtrocknung.

Das verfahrenstechnische Konzept und die konstruktive Ausführung des Luwa-Rovactors sind seit Jahren industriell erprobt. Luwa übernimmt dieses Produkt unter Lizenz von der amerikanischen Firma Bethlehem Corporation, in Easton, Pennsylvania, die den Apparat unter dem Namen Porcupine Processor in den USA und Kanada herstellt und verkauft.



Luwa-Rovactor zur Verarbeitung von Pulvern, Granulaten, Slurries und Schlämmen.

Die zuverlässige Rovactor-Konstruktion ist gekennzeichnet durch den besonderen Schaufelblattrotor, der sich in einem muldenförmigen oder zylindrischen Gehäuse dreht. Die Wärmezufuhr an das Prozessgut erfolgt indirekt über den mit Dampf oder Flüssigkeit beheizten respektive gekühlten Rotor und Mantel.

Durch die Art der Konstruktion und die vollständige Beheizung des Rotors und der Schaufeln liegt ein grosser Anteil der Heizfläche mitten im Prozessgut. Die gute Misch- und Knetwirkung der Rotorschaukeln bewirken eine hohe Kontaktzahl der

einzelnen Produktteilchen mit der Heizfläche. Daraus resultieren wesentlich bessere Wärmeübertragungszahlen als in konventionellen Apparaten. Die gute Umschichtung des Prozessgutes und das optimale Heizflächen/Volumen-Verhältnis ergeben eine gleichmässige Guttemperatur und erlauben die Verarbeitung von temperaturempfindlichen Produkten. Mit dem Doppelwellen-Apparat mit interner Rezirkulation von trockenem Prozessgut können auch belagsbildende Produkte erfolgreich verarbeitet werden. Je nach Einsatzgebiet und Anforderungen stehen verschiedene Rotor- und Mantelausführungen zur Verfügung.

Der Luwa-Rovactor ist als apparative Einheit oder als komplette Prozess-Stufe mit dem an die Verfahrensansprüche angepassten Zubehör wie Speise- und Austragsystem, Kondensator und Vakuumgruppe, Mess- und Regeltechnik, etc. erhältlich. Eine Luwa-Rovactor-Anlage steht im Versuchstechnikum der Luwa AG in Zürich für zuverlässige Kundenversuche zur Verfügung. Ein kleines Speiseproduktmuster und ein ausgefüllter Fragebogen genügen, um mittels eines Vorversuches im Luwa-Labor für jede Kunden-Problemstellung eine richtmässige Apparateauslegung durchzuführen. **Leserdienst 19**

2/2- und 3/2-Wege-Vollteflonventile

stromlos geschlossen – offen, Wechselsfunktion

Anschluss: M5, R $\frac{1}{8}$ " , R $\frac{1}{4}$ " , $\frac{1}{8}$ " – 28 G u. a.

Nennweite: 1–6 mm

Druck: 0–1 bar und max. 5 bar
Sonderausführung

Medium: aggressive Gase und Flüssigkeiten

Sonderausführung: Ex sG4

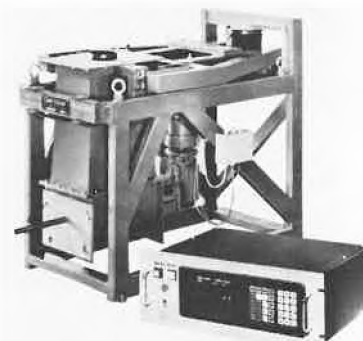
Diese völlig neuartige Ventilreihe in Vollteflon-Ausführung lässt den Einsatz bei den



extremsten Einsatzbedingungen zu. Durch den konstruktiven Aufbau kommt das durchströmende Medium mit den metallischen Innenteilen des Ventils nicht in Berührung. Es ist magnetseitig durch einen Teflonbalg vom Ankerraum abgetrennt. Durch die vorteilhafte Ventilkonstruktion kann hier auch bei grösseren Nennweiten mit kleinsten Leistungen gesteuert werden. Durch die wahlweise Funktionsumkehr sind diese Ventile besonders universell einsetzbar, wie dies z. B. in der Analysetechnik und der Medizinischen Technik besonders häufig gefordert wird. **Leserdienst 20**

Kontinuierliche gravimetrische Dosierung von schwer fliessenden Gütern wie haftende Pulver, Schnitzel, Fasern

Dank dem Prinzip der Differentialdosierwaage ist es möglich geworden, auch Güter mit extrem schlechtem Fließverhalten genau kontinuierlich gravimetrisch zu dosieren. Dies wird dadurch möglich, dass beim Prinzip der Differentialdosierung Produkthanbackungen im Dosiergerät keine



Rolle mehr spielen und daher das Problem der Taraveränderungen wie bei Dosierbandwaagen wegfällt. Unabdingbare Voraussetzung für die Funktion ist aber, dass die Dosierwaage mit einem Dosiergerät ausgerüstet ist, welches eine eindeutige volumetrische Dosierung ohne Unterbruch des Produktflusses ermöglicht.

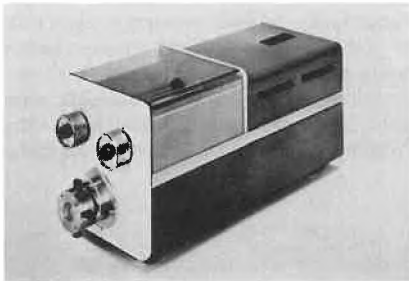
Die Differentialdosierwaage Typ DIW-SAD (Lieferant Gericke Regensdorf-Zürich und Singen/Htwl.) erfüllt diese Voraussetzungen. Es handelt sich hier um ein kombiniertes Austrags- und Dosiergerät. Zwei nebeneinander liegende Auflockerer ermöglichen einen grossen Einlaufquerschnitt von 800 x 800 oder 1200 x 1200 mm. Die darüber befindlichen vertikalen oder sogar negativ konischen Wände ermöglichen ein

Nachrutschen auch schwierigster Güter. Im Austragsbereich eingebaut ist die Dosierschnecke, welche das Gut austrägt. Sie wird durch eine Mikroprozessorsteuerung geregelt. Die Leistungsbereiche umfassen Dosierleistungen von einigen kg/h bis 20 t/h. Die Mikroprozessorsteuerung mit einem Speicher gestattet eine Vielzahl von Betriebsarten und Datenein- und -ausgabe. Diese Dosierwaage darf als diejenige angesehen werden, welche die schwierigsten Güter noch genau gravimetrisch dosieren kann. **Leserdienst 21**

Präzisionspumpen

Typen: LDP-20 und LDP-21

Einsatzbereiche:
Flüssigchromatographie
Strömungsabteilung im Umkehrbetrieb
Dosierung kleiner und kleinster Mengen mit automatisierbarer Steuerung
Wiederholte Dosierung definierter Festmengen
Förderung aggressiver oder instabiler Medien
Hochgenauer quartzestablierter Betrieb, auch gegen stark wechselnden Gegendruck.



System-Spezifikation:
Präzisions-Kolben-Pumpen mit aufwendiger Abbé-Kinematik für extrem lineare und druckunabhängige Förderung. Antrieb mit Schrittmotor, der über eine Elektronik mit Quarzzeitbasis digital eingestellt werden kann.

Die Anzeige erfolgt direkt in ml/h. Zwei gegenläufig arbeitende Kolben werden durch ein automatisch gesteuertes Umschaltventil jeweils in den Endstellungen von Fördern auf Füllen und umgekehrt geschaltet.

Technische Spezifikation:

Fördermenge:

LDP-20 = 0,3–16 ml/h stufenlos

LDP-21 = 3–160 ml/h stufenlos

Max. Gegendruck:

35 bar bei 160 ml/h

bis 50 bar bei 80 ml/h

Benetzte Teile: Glas, Edelstahl, Teflon
Dichtung wahlweise: EP, Viton, Silicon

Temperaturbereich: 0–60°C

Wiederholgenauigkeit: 0,1%

Richtigkeit: 0,1%

Anzeige: Flüssigkristall (LCD)

Leserdienst 22

Neues Low Cost Flamm-Photometer

Der Petracourt PFP1 Flamm-Photometer ist eine preisgünstige Lösung der Flamm-Photometrie. Das Digitalgerät ist einfach

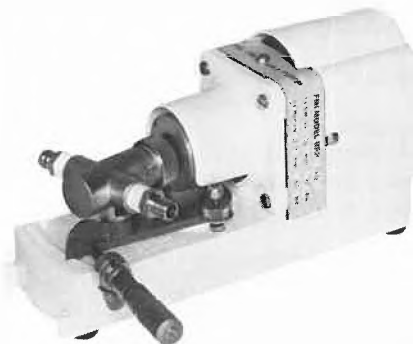


zu benutzen, kompakt, und bietet eine attraktive Spezifikation mit hervorragender Leistung und Zuverlässigkeit an. Das Instrument ist verlässlich, kann im klinischen sowie im Industriebereich angewendet werden und braucht nur wenig Wartung. **Leserdienst 23**

FMI-Dosierpumpen

Eine Dosierpumpe für viele Problemstellungen in Labors, Pilotanlagen und Fabrikation.

Durch ihre geniale Konstruktion (Taufelkolben) kommt die FMI-Dosierpumpe ohne Ventile aus, wobei der Kolben bei jeder Umdrehung um 180° gedreht in stetem Wechsel entweder Ansaug oder Ausstoßbohrung freigibt. Der gleichzeitige Kolbenhub bestimmt die Durchflussmenge und durch den Winkelbetrieb lässt sich die Fördermenge zwischen 0–100% stufenlos mit einer Genauigkeit von besser als 1% in beiden Richtungen verstellen. Je nach gewähltem Antriebtyp und Pumpenkopf liegt die max. Fördermenge zwischen 0,4 und 1700 ml/Minute. Die Pumpe fördert bis zu einem max. Druck von 10 bar und kann horizontal als Tisch- und vertikal als Wandmodell verwendet werden.



Die Pumpenköpfe sind einzeln erhältlich, leicht auszuwechseln und bestehen in allen Ausführungen aus korrosionsfesten Materialien wie Keramik, Edelstahl 316SS, Polyphenylsulfid und Kohlenstoffgraphit. Also je nach Materialpaarung lassen sich auch anspruchsvolle Medien von der wässrigen

Lösung über Öle, Pasten bis hin zu den Gasen problemlos fördern. Die Möglichkeit eines entsprechenden Spühlanschlusses ermöglicht sogar ein Festsitzen des Kolbens durch Verkleben oder Kristallisieren zu verhindern.

Die Pumpen werden hier für die speziellen Bedürfnisse des Schweizer Marktes modifiziert und können an jeder Steckdose angeschlossen werden. Explosionsgeschützte Motoren nach SEV sind ebenfalls lieferbar.

Leserdienst 24

Lab-Datex: Der leistungsfähigste Messwert- und Labor-Computer schlechthin

Das Anbringen von A/D bzw. D/A Wandlern an einen herkömmlichen Computer genügt meistens noch lange nicht, um eine saubere Erfassung, Verarbeitung oder Erzeugung von analogen Signalen zu gewährleisten. Erdschleifen, Rausch- und Linearitätsprobleme uam. bewirken, dass auch der Einsatz bewährter Computer namhafter Hersteller für Laborautomation und Prozesskontrolle häufig problematisch wird. Data Translation, als führender Spezialist für analoge Computer-Peripherie, A/D- und D/A-Wandler hat hingegen den Lab-Datex ausgehend vom analogen Signal her konzipiert. Dabei wurde die eigene, bewährte Technologie einerseits, DEC Computer-Bausteine und System-Software andererseits verwendet. Das Resultat: ein modulares System hoher Leistung mit RT-11 oder RSX-11M Betriebssystem und speziellen FORTRAN-Befehle zur Ansteuerung aller (auch optisch isolierten) analogen oder digitalen Ein- und Ausgänge (bis 16 bit Auflösung und auch mit programmierbaren Verstärkern). Der Throughput bis 125 kHz (!) ermöglicht nicht nur die Erfassung schneller Signale, sondern auch eine quasi-synchrone Abtastung einer grossen Anzahl Kanäle.



Eine Lab-Datex-Vorführung ist in unserem Applikationslabor jederzeit möglich; unsere Systemabteilung löst auch kundenspezifische Probleme! **Leserdienst 25**

Neue Hamilton-Microspritze mit einer Gesamtkapazität von 0,5 µl

Eine neue Microliterspritze mit einer Gesamtkapazität von 0,5 µl für die Injektion

geringster Volumina, die Spritze 7000,5 N, ist jetzt von Hamilton lieferbar.

Auch bei dieser Spritze liefert das Prinzip der positiven Verdrängung hervorragende Ergebnisse. Das gesamte Probevolumen wird nur in die Nadel aufgenommen, so dass bei vollständig eingeschobenem Kolben absolute Totvolumenfreiheit vorliegt. Das eingestellte Volumen wird an der teflonbeschichteten Aussenführung gegenüber der 60 mm langen Skala des Glaskörpers abgelesen.

Durch die Teflonadeldichtung, die geeignet gespannt werden kann, ist die Spritze bis zu 400 bar absolut leckdicht. Die Microliterspritze 7000,5 N wird standardmässig mit Nadelspitzen Typ 3 (90°) 70 mm lang geliefert. Ein Abstandsstück kann die Einstichtiefe auf 20 mm begrenzen. Diese Spritze ist besonders geeignet für die Aufgabe von Proben auf Kapillarsäulen ohne «Splitting».

Die mit der Spritze erzielbare Reproduzierbarkeit ist ausgezeichnet und kann durch eine Volumendosiervorrichtung, welche subjektive Fehler eliminiert, noch verbessert werden. Die Volumendosiervorrichtung (Chaney Adaptor) wird grundsätzlich für diese Spritze empfohlen.

Leserdienst 32

Hochtemperatur-Differential-Thermoanalyse mit dem System DTA-1700 von Perkin-Elmer

Perkin-Elmer hat ihr umfangreiches Lieferprogramm durch das Hochtemperatur-, Hochleistungs-Differential-Thermoanalysergerät Modell DTA-1700 ergänzt, das sich durch eine ausgereifte, wohldurchdachte Instrumentensteuerung sowie durch eine ausgeklügelte Signalaufbereitung auszeichnet. Das Heizsystem hat einen Standard-Betriebstemperaturbereich von 1500°C, was den meisten interessierenden anorganischen Substanzen entspricht.



Das System DTA-1700 linearisiert sowohl das Proben temperatursignal als auch das Ordinatensignal. Es kann entweder in der normalen Betriebsart «Differential-Thermoanalyse» oder in der «Wärmefluss-Differential-Kalorimetrie» (DSC) betrieben werden. Im «DSC-Betrieb» wird das Signal « ΔT » so aufbereitet, dass das Ausgangssignal in Millikalorien pro Sekunde geeicht werden kann. Das neue System ist mit einem Ofen versehen, der eine geringe Masse aufweist und daher mit einer Geschwindigkeit

von bis zu 100°C pro Minute geheizt sowie beschleunigt gekühlt werden kann. Dies unterstützt die programmierte Kühlung und ermöglicht damit einen raschen Durchlauf. Das neue System DTA-1700 korrigiert die Neigung der Basislinie und die Nullpunktabweichung automatisch. Die Hilfsbasislinie wird durch eine eingebaute Nullpunktfunktion optimiert, wobei die Korrekturdaten für die nachfolgende Subtraktion von den Abtastwerten der Probe gespeichert werden.

Eine weitere wertvolle Einrichtung bildet die programmierte Steuerung und Temperatur-Kalibrierung durch den Steuer-Mikroprozessor des Systems 7/4, der die Grundlage der Spezifikation und Speicherung von vollständigen Analysen-Methoden bildet. Der Abruf einer Methode erfordert lediglich einen einfachen Tastendruck. Es können bis zu 18 Parameter, einschliesslich die Heizraten, Verweilzeiten, isothermische Temperaturen, atmosphärische Wechselzeiten sowie der Massstab der X-Y-Aufzeichnung abgerufen werden.

Leserdienst 33

Mikrowaage, kompakt gebaut

Fünffach vergrössern konnte Mettler den elektronischen Wägebereich der neuen Mikrowaage Mettler M3: Jetzt stehen



150 mg mit einer volligitalen Ablesung auf 1 µg zur Verfügung. Wer mit Tara arbeitet, wird, ohne vorheriges Arretieren durch Knopfdrehung Gewichte abheben und so die Kapazität bis zur Höchstlast von 3050 mg ausnützen können. Die neuartige Bereichsanzeige gibt unmissverständlich an, wieviel elektronische Messbreite die jeweilige Gewichtsschalt-Stellung noch anbietet. Die Mettler M3 kommt mit einer einzigen Waagschale aus, welche nach dem Knopfdruck «Panbrake» augenblicklich zu pendeln aufhört. Zudem zeigt eine Stillstandskontrolle, wann das Resultat sicher ablesbar ist. Zwei Handgriffe genügen, und die Kalibrierautomatik wird wirksam: Die elektronische Gewichtserfassung gleicht sich mit Hilfe des eingebauten Prüfgewich-

tes automatisch ab. Zur Resultatsicherung tragen auch die Doppelverglasung seitlich und vorn sowie das doppelwandige Gehäuse bei. Letzteres misst 217 × 426 × 273 mm.

Leserdienst 34

Neue Firmenschriften

Neuer Katalog für die Flüssigchromatographie von Varian

Die Varian hat kürzlich einen 70seitigen Einkaufsführer herausgegeben, in welchem das gesamte Programm für die Flüssigchromatographie, vom einfachen Isokraten bis zum vollautomatischen LC-System, übersichtlich dargestellt ist.

Der Inhalt umfasst die Chromatographen und Chromatographie-Systeme von Varian, Detektoren, Injektoren, Säulen, Schreiber, automatische Probengeber, Hilfsmittel zur Probenvorbereitung sowie Ersatzteile.

In diesem Einkaufsführer werden ausserdem die MicroPak-Säulen und die Säulenfüllungen ausführlich behandelt. Varian bietet Säulen für sämtliche HPLC-Methoden an, inklusive Absorption, gebundene Phasen, Ionenaustausch-, und Ausschlusschromatographie.

Am Schlusse finden sich Beschreibungen über verschiedene Publikationen und audiovisuelle Hilfsmittel mit Grundlagen der Flüssigchromatographie.

Leserdienst 35

«Organische Zwischenprodukte» – neues Kompendium der Wacker-Chemie

In einem handlichen Kompendium gibt die Wacker-Chemie GmbH, München einen Überblick über ihr derzeitiges Programm «Organische Zwischenprodukte». Es wurde wesentlich erweitert. Neben traditionellen Produktgruppen, wie den Keten/Diketen-Folgeprodukten, wurde besonderes Augenmerk auf die reaktionsfreudigen α -Chlor-carbonylverbindungen gelegt, die sich überwiegend bei der Synthese von Heterocyclen einsetzen lassen.

Die Broschüre informiert über die wichtigsten Produkt- und Sicherheitsdaten und gibt Hinweise auf die Einsatzmöglichkeiten. Mit neuen Anregungen sind insbesondere synthetisch arbeitende Chemiker der Pharma-, Pflanzenschutz- und Farbstoffindustrie angesprochen. Dem Rohstoffekäufer soll die systematische Darstellung der über 100 Produkte mit aktualisierter Gefahrenklassifizierung und Auflistung der jeweils verfügbaren Verpackungen als hilfreiche Informationsquelle dienen.

Interessenten steht das neue Kompendium auf Anfrage kostenlos zur Verfügung.

Leserdienst 36

Chemie-Wirtschaft

Cassella: Die Hoffnung hat sich nicht erfüllt

Nach Aussage von Vorstandsmitglied *Rupert* wurde die Cassella AG, Frankfurt/M., von dem ungünstigen 2. Halbjahr besonders hart betroffen. Die Hauptursache ist in der unbefriedigenden Entwicklung des Farben- und Vorprodukte-Geschäfts – vor allem im Inland – zu suchen. Das gesamte Auslandsgeschäft der AG war rückläufig und lag um 5% unter dem Vorjahreswert. Der konsolidierte Umsatz der Gruppe mit in- und ausländischen Beteiligungen stieg 1980 um 4,7% auf 690 (Vorjahr: 658,7) Mio. DM. Die Verbesserung ist im wesentlichen der grössten Tochter, Riedel-de Haën, zu verdanken (Pharmazeutika). In den Zahlen ist erstmals der Umsatz der im Vorjahr gegründeten Cassella-med enthalten, die in der achtmonatigen Tätigkeit die in sie gesetzten Erwartungen erfüllte. 41% (43%) des Gruppenumsatzes wurden im Ausland erzielt. Am besten schnitt der Pharmasektor mit 34%iger Steigerung ab; die Harzprodukte konnten 8% mehr erreichen. Die Weltkrise der Textilfarbenindustrie traf natürlich auch Cassella. In diesem Bereich ist – weltweit – keine Besserung zu erwarten. Nach einer 10-Jahres-Statistik des Unternehmens stand 1970 ihr Auslandsanteil bei einem Netto-Umsatz von 361 Mio. auf 42 Mio. DM, 1980 lag er nur bei 41 Mio. DM. In der AG betrug 1970 der Umsatzerlös (netto) 193 Mio. DM mit dem Auslandsanteil von 41 Mio. DM; 1980 waren es 371 Mio. und davon ebenfalls nur 41 Mio. DM Auslandsanteil. Das momentane Eigenkapital beträgt 99 Mio. DM, das langfristige Fremdkapital 116 Mio. DM; die Investitionen lagen mit 22 Mio. DM unter der Abschreibungssumme von 30 Mio. DM. Auf 103 Mio. DM stellte sich der Personalaufwand, trotz Kurzarbeit (teilweise bis zu fünf Monaten) und eines Personalabbaus von 2097 auf 2060 Personen.

Das Auf und Ab der geschäftlichen Entwicklung zeigt sich frappant in der Dividende: 1971 wurden 20 DM gezahlt, die 1974 mit einem 2-DM-Bonus bedacht wurden. Im darauffolgenden Jahr sank die Dividende auf 15 DM, 1976 stieg sie auf 18 DM, blieb 1977 und 1978 bei 11 DM, verbesserte sich 1979 auf 14 DM und wird 1980 nur zu 9 DM reichen. Für 1981 rechnet der Vorstand, obgleich die ersten 3 Monate eine 10%ige Umsatzerhöhung vorzuweisen haben, mit keinen wesentlichen Änderungen; man hofft, das hier besprochene vorjährige Ergebnis halten zu können. *D. de St.*

Degussa verdiente sich eine goldene Nase

Das vom 1.10.1979 bis zum 30.9.1980 laufende Geschäftsjahr der Degussa AG,

Frankfurt/Main, und der daraus resultierende Bilanzbericht tragen zwei Gesichter. Der Edelmetallboom bescherte einen ausserordentlich hohen Ertragszuwachs, wegen der Sektor Chemie das erwartete schwache Ergebnis brachte. Der als drittes Bein bezeichnete pharmazeutische Bereich schloss zufriedenstellend ab. Mit ein wenig Zweckoptimismus eröffnete Vorstandsvorsitzender *Becker* die Bilanzvorlage, indem er einfürend folgendes verkündete: «Bereits in unserer Pressekonferenz vor einem Jahr haben wir gesagt, dass wir uns auf Verschlechterung der konjunkturellen Situation einstellen. Diese ist danach auch im 4. Quartal unseres letzten Geschäftsjahres eingetreten. Darüber darf auch nicht hinwegtäuschen, dass in den ersten fünf Monaten, also von Oktober bis Februar, der Umsatz in der AG um 35,3% auf 4,12 Mrd. DM gestiegen ist, im Konzern (Welt) liegt der Umsatzanstieg bei schätzungsweise 34%.»

Die Bilanzzahlen freilich zeigen im ganzen eine sehr erfreuliche Geschäftsentwicklung. Degussa-Welt (ohne Umsatzsteuer) verzeichnete einen Zuwachs auf 8,64 (Vorjahr 6,6) Mrd. DM, das sind +42,8%. Davon erwirtschaftete das Inland 3,76 (2,78) Mrd. DM = +35,3%. Der Export stieg auf 3,72 (2,76) Mrd. DM, das entspricht einem Plus von 57,6%. Die ausländischen Konzernunternehmen steuerten 1,17 (0,92) Mrd. DM bei = +27,2%; somit beträgt ihr Anteil 13,5 (15,2)%. Nicht uninteressant ist, dass der Unternehmensbereich Metall allein einen Umsatz von 5,98 (3,55) Mrd. DM beitrug mit einer Zunahme von 68,6%, wogegen sich der Chemiesektor mit 2,77 (2,52) Mrd. DM oder +6,3% begnügen musste. Mit nicht minder ansehnlichen Zahlen kann die AG aufwarten, deren Umsatz 7,44 (5,12) Mrd. DM ausmachte und zu einer Ausweitung um 45,2% führte. Davon brachte das Inlandsgeschäft 3,63 (2,64) Mrd. DM oder +37,7% ein. Der Export belief sich auf 3,81 (2,48) Mrd. DM = +53,3%, womit sich sein Anteil von 48,5% auf 51,2% erhöhte. Da Degussa auch das Handelswarengeschäft betreibt, sind von den vorgenannten Ziffern Eigenzeugnisse im Werte von 3,29 (2,50) Mrd. DM (+31,2%) zu berücksichtigen. Der Handelswaren-Anteil betrug 4,15 (2,62) Mrd. DM = +58,7%. Das zeigt auch auf diesem Gebiet eine enorme Expansion des Unternehmens. Nach dem Vorhergesagten ist es nicht verwunderlich, dass der Metallbereich auch in der AG auf erkleckliche 5,42 (3,24) Mrd. DM oder +67,1% zu stehen kam, der Chemiesektor aber nur 2,02 (1,88) Mrd. DM und +7,6% Zunahme verbuchen konnte. Dass dessen Zuwachsrate nicht unbedeutend auf Preiskorrekturen beruht, zeigt der Mengenabsatz (1975/76 = 100), der im besprochenen Ge-

schäftsjahr auf 110,2 (Vorjahr 114,7) absank. Die Gesamtinvestitionen des Unternehmens belaufen sich auf 316 Mio. DM, die Abschreibungen auf 254 Mio. DM, so dass eine Netto-Investitionssumme von 62 Mio. DM übrig blieb. Nach Abzug aller Ausgaben ergab sich ein Jahresüberschuss von 68 (50) Mio. DM, wovon 23 (14) Mio. DM in die Rücklage eingestellt wurden. Die Dividende (Vorjahr DM 9 je 50-DM-Aktie) wurde auf 8,50 DM zurückgenommen.

D. de St.

Was ist die «Veredelungstätigkeit» der Schweizer Chemie wert?

Im Jahre 1980 hat die Schweizer Chemie Waren im Wert von 9459,2 Mio. Fr. exportiert, während sich die Importe auf 6281,4 Mio. Fr. beliefen. Der wertmässige Vergleich der Chemie-Aussenhandlungsergebnisse genügt jedoch nicht, um die Bedeutung der Leistungen und der Forschungsarbeit dieses Industriezweiges zu verstehen.

Mengenmässig beliefen sich die Chemie-Importe 1980 auf 3180948 Tonnen. Dies ergibt einen Durchschnittswert von Fr. 1.97 pro Kilo. Mehr als die Hälfte davon sind Rohstoffe und Zwischenprodukte, welche von der Schweizer Chemie weiterverarbeitet werden. Den Rest bilden Fertigprodukte für den Verbrauch im Inland. Bei den von der Schweizer Chemie exportierten Produkten handelt es sich einerseits um Fertigprodukte für den Direktverbrauch und andererseits um Zwischenprodukte zur Weiterverarbeitung und Konditionierung im Ausland. Der Durchschnittspreis bei den Exporten, die sich gesamthaft auf 857983 Tonnen beliefen, betrug 1980 11.02 Fr./kg. Durch die Veredelungstätigkeit der Schweizer Chemie erhöhte sich damit der Kilopreis um über 9 Franken. Diese Fr. 9.– pro Kilo ermöglichen es, die 62250 Beschäftigten der Schweizer Chemie zu entlohnen, den Unterhalt der Produktionsstätten zu gewährleisten und die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zu finanzieren, welche der Schweizer Chemie auf verschiedenen Gebieten zu einer Spitzenstellung verholfen haben.

Die Tatsache, dass der Kilopreis bei den Exporten im vergangenen Jahr um 4,8% zugenommen hat, derjenige bei den Importen jedoch in derselben Zeitspanne um 12,5% gestiegen ist, zeigt den zunehmenden Preisdruck, der sich 1980 zulasten der Veredelungsmarge der Schweizer Chemie bemerkbar machte. Will sich die Schweizer Chemie auf internationaler Ebene auch künftig behaupten können, ist sie auf genügende Erträge angewiesen, um weiterhin überdurchschnittliche Beträge für Forschung und Entwicklung einsetzen und die bekannten natürlichen Standortnachteile kompensieren zu können. *IC*

Forschung, Wissenschaft

Pyramidalisierte Brückenkopfolefine als reaktive Zwischenstufen*

Günter Szeimies

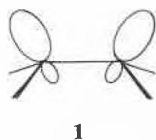
Institut für Organische Chemie der Universität München, Karlstrasse 23, D-8000 München 2

Abstract

The generation of tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-ene (**8**), of tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1(6)-ene (**9**), and of 1,7- and 1,5-dehydroquadricyclane (**43a** and **b**) as reactive intermediates is described. These bridgehead olefins can be trapped with nucleophiles like organolithium compounds, lithium amides, and lithium sulfides, and with reactive 1,3-dienes like anthracenes, cyclopentadiene derivatives, furans, and isoindoles. These Diels-Alder reactions are a valuable route to small ring propellanes, the chemistry of which is briefly discussed.

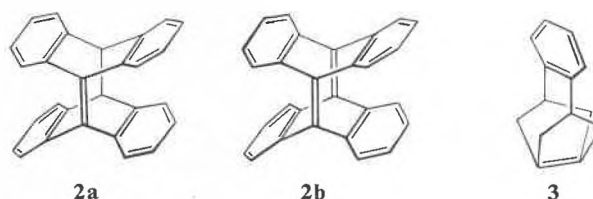
I. Einführung

In der Klasse der Alkene gehören CC-Doppelbindungen mit pyramidalen olefinischen C-Atomen zwar zu den Raritäten, sie sind aber wohl häufiger anzutreffen als bisher vermutet. Nach theoretischen Untersuchungen [1] soll die Verdrillung einer Olefinbindung (Rotation der Substituenten eines Olefin-C-Atoms um die C=C-Bindungsachse aus der gemeinsamen Ebene der vier Substituenten und der beiden Olefin-C-Atome) stets von einer Pyramidalisierung an den entsprechenden C-Atomen begleitet sein. Die «verdrillt-pyramidalisierten» Olefinsysteme, die in den «*anti-Bredt-Olefinen*» realisiert sind [2–6], sollen aber von der folgenden Betrachtung ausgeschlossen bleiben. Wir wollen unser Interesse vielmehr auf «rein-pyramidalisierte» Alkene konzentrieren, bei denen an den olefinischen C-Atomen die Achsen der Atomorbitale, durch deren Wechselwirkung die (formale) CC-Doppelbindung zustande kommt, in einer Ebene liegen, so wie in **1** dargestellt.



Olefine dieses Bindungstyps sind nicht neu. *Greene* und Mitarbeiter [7] haben vor einigen Jahren die Synthese von **2a** und **b** und die Röntgenstruktur von **2b** veröffentlicht, während *Borden* und seine Gruppe [8] die

Existenz von **3** als reaktive Zwischenstufe sicherstellen konnten. Nur am Rande sei vermerkt, dass wahrscheinlich auch Norbornen und Norbornadien schwach pyramidalisierte CC-Doppelbindungen besitzen [9].



Eine Reihe von Molekülen mit einem in **1** angedeuteten Orbitalsystem als Teil einer CC-Dreifachbindung ist lange bekannt. Hierzu gehören die Alkine des Acht-, Sieben-, Sechs- und Fünfrings einschliesslich Dehydrobenzol [10].

Im folgenden sollen die Ergebnisse eigener Arbeiten vorgestellt werden, die zum Ziel hatten, Derivate des Bicyclo[1.1.0]-but-1(3)-ens (**4**) und des Bicyclo[2.1.0]pent-1(4)-ens (**5**) zu erzeugen und ihr Auftreten als kurzlebige Zwischenprodukte durch geeignete Abfangreaktionen darzulegen. Hierbei entstanden teilweise interessante neue Verbindungen, deren Chemie ebenfalls kurz beleuchtet wird.

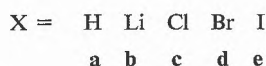
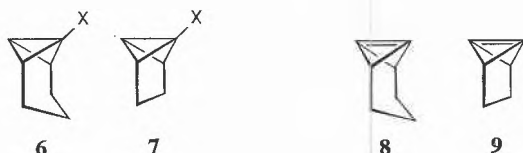


Theoretische Untersuchungen [11] sagen für die Stammkörper **4** und **5** nichtebene Strukturen mit pyramidalisierter Olefinbindung voraus. Dieses Resultat ist experimentell bisher noch nicht abgesichert. Bei den weiter unten diskutierten Brückenkopfolefinen ist **4** bzw. **5** als strukturelle Untereinheit in ein polycyclisches Ringsystem eingebaut, in dem eine planare Anordnung der olefinischen C-Atome und ihrer Substituenten nicht möglich, die Pyramidalisierung der CC-Doppelbindung also erzwungen ist.

* Nach einem am 28. Januar 1981 vor der Chemischen Gesellschaft Zürich gehaltenen Vortrag.

II. Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Derivate

Ergiebige Synthesewege zum Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**6a**) [12] und Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (**7a**) [13] machten diese Kohlenwasserstoffe zu geeigneten Modellen für die Generierung der Brückenkopfolefine **8** bzw. **9**. Der Austausch von Wasserstoff gegen Chlor an der Brückenkopfposition von **6a** bzw. **7a** zu dem Chlorid **6c** bzw. **7c** gelang über die entsprechende Organolithiumzwischenstufe (**6b** bzw. **7b**) und deren Reaktion mit *p*-Toluolsulfonylchlorid. **6c** und **7c** liessen sich zu 60% bzw. 48% isolieren [14, 15].



1. Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en (**8**)

a) Nukleophile Addition

Erste Hinweise für das Auftreten von **8** als reaktive Zwischenstufe erhielten wir aus der Umsetzung von **6c** mit Alkyl- oder Aryllithium-Basen, bei der in brauchbarer Ausbeute 1 ständig substituierte Tricycloheptane **10** entstanden. In Tabelle 1 sind einige Resultate zusammengestellt.

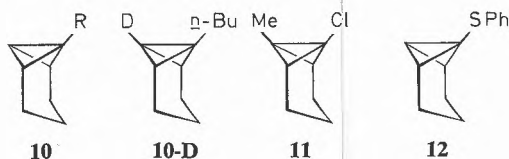


Tabelle 1: Ausbeuten der Tricycloheptane **10** bei der Reaktion von **6c** mit RLi

R	%-Ausbeute	Literatur
Methyl	90	[16]
<i>n</i> -Butyl	87	[16]
<i>s</i> -Butyl	30	[16]
<i>t</i> -Butyl	30	[16]
Phenyl	62	[16]
2-Methyl-propenyl	38	[17]
2-Pyridyl	38	[17]

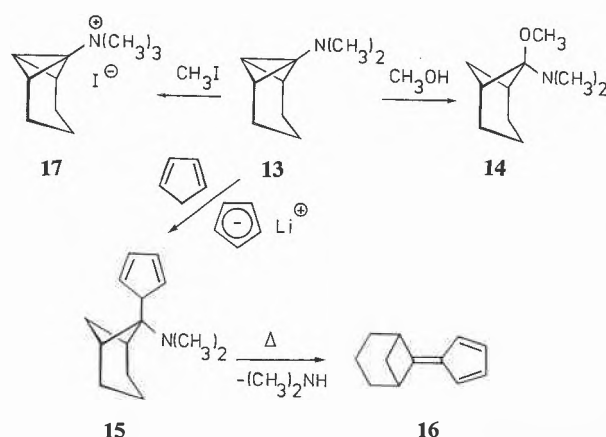
Für diese «nukleophilen Substitutionsreaktionen», die sich an einer Brückenkopfposition und an einem Dreiringkohlenstoffatom unter Retention der Konfiguration vollziehen, wurde ein Eliminierungs-Additionsmechanismus mit **8** als Zwischenprodukt gefordert. Die Beteiligung des zweiten Brückenkopf-C-Atoms in

6c am Austauschprozess ergab sich aus der Bildung von **10-D**, wenn **6c** mit *n*-Butyllithium zur Reaktion gebracht und anschliessend mit D₂O aufgearbeitet wurde [16]. Als weitere Stütze für das Brückenkopfolefin **8** als Zwischenstufe der Substitutionsreaktionen von **6c** mag die Tatsache gelten, dass das Chlorid **11** und *n*-Butyllithium kein Austauschprodukt lieferte.

Auch das Ergebnis der Umsetzung von **6c** mit Lithiumthiolaten kann nur mit dem Auftreten einer aus **6c** generierten Zwischenstufe gedeutet werden: Die Mischung aus **6c** und Lithiumthiophenolat in THF liess keine Reaktion erkennen; bei Zusatz eines Moläquivalents einer starken, aber nicht nukleophilen Base wie Lithiumdiisopropylamid (LDA) oder Lithiumtetramethylpiperidid (LTMP) konnte der Thioether **12** zu 51% isoliert werden [18].

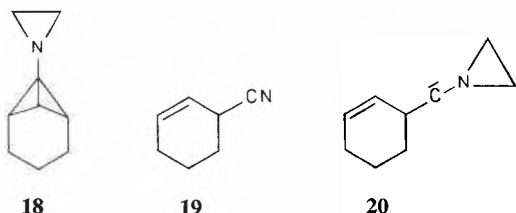
Nukleophile Lithiumamide und **6c** führten zu den entsprechenden 1-Aminotricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanen. Das so zu 60% gewonnene Dimethylamino-Derivat **13** [18] erwies sich als recht empfindlich gegenüber elektrophilen Agenzien. Mit Methanol reagierte es spontan zum Norpinanon-Abkömmling **14**, Cyclopentadien nahm es zum Adduktgemisch (bezüglich der Lage der CC-Doppelbindungen im Fünfring) **15** auf, aus dem sich beim Erhitzen das Fulven **16** bildete. Mit Methyljodid entstand aus **13** das Ammoniumsalz **17** [18] (siehe Schema 1).

Schema 1:

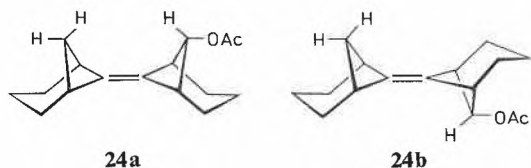
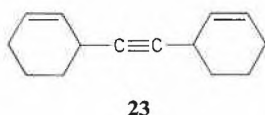


Das aus Lithiumaziridid und **6c** erzeugte Ethylenimin **18** zerfiel beim Erhitzen auf 150–160°C zum Nitril **19** und zu Ethylen. Es konnte gezeigt werden, dass der Fragmentierungsprozess hochgradig stereoselektiv abläuft. Als Mechanismus bietet sich eine Spaltung der Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit in **18** zum Carben **20** an, von dem aus sich dann die cheletrope Eliminierung des Nitrils **19** vollzieht [19].

Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch die Base **6b** hinreichend stark ist, um aus dem Chlorid **6c** Chlorwasserstoff abzuspalten. Die Reaktion des im Überschuss eingesetzten **6b** mit dem intermediären Brücken-

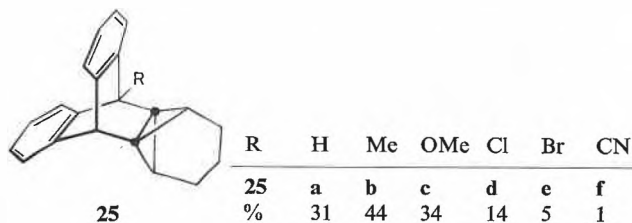


kopfolefin **8** erbrachte nach wässriger Aufarbeitung das Bi(tricycloheptyl) **21** zu 70%. Als Nebenprodukt liess sich aus dem gleichen Ansatz zu 4% das erwartete Kupplungstrimere **22** isolieren, das im gezielten Experiment (**6c** und – im Überschuss – am Brückenkopf lithiiertes **21**) zu 40% entstand [17, 20]. Bei thermischer Belastung (160°C) isomerisierte **21** zum Acetylen **23** von unbekannter Stereochemie, während **21** von Eisessig unter Lösung beider Bicyclobutan-Zentralbindungen in ein 1:5-Gemisch der Binorpinylidenacetate **24a** und **b** übergeführt wurde [20, 21]. Die Konstitution von **24b** ist durch Röntgenstrukturanalyse sichergestellt [22].



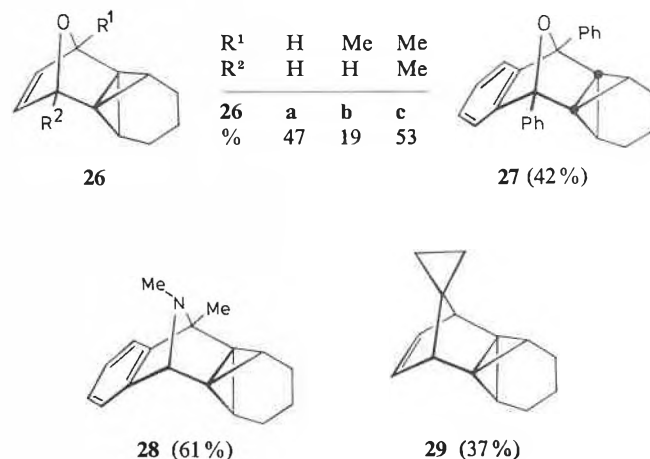
b) Diels-Alder-Additionsreaktionen von **8**

Generierte man **8** aus **6c** mit LDA oder LTMP in THF im Temperaturbereich von –30° bis –20°C in Gegenwart von reaktiven, *cis*-konfigurierten 1,3-Dienen, konnte man die entsprechenden Diels-Alder-Addukte isolieren. So erhielt man mit Anthracen oder mit 9ständig substituierten Anthracenen als Dien-Kom-



ponente die Addukte **25** in Ausbeuten, die von der Elektronendonorfähigkeit des Restes R abhängen [23, 24].

Furan, 2-Methyl- und 2,5-Dimethylfuran, Diphenylisobenzofuran, aber auch Isoindol-Derivate und Spiro-[2.4]hepta-4,6-dien erwiesen sich als brauchbare Abfänger für **8** und lieferten die Addukte **26a-c**, **27**, **28** und **29** in den unter den Formelbildern angegebenen Ausbeuten [17, 24, 25].

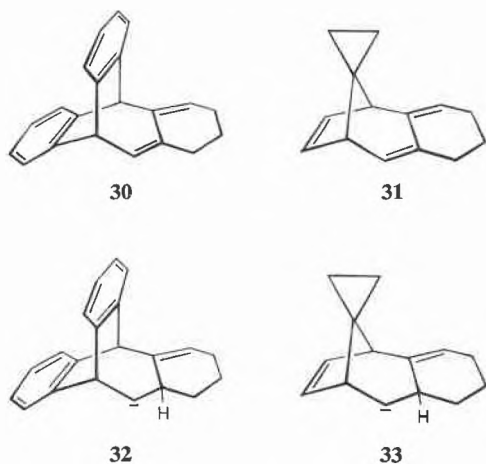


Allen diesen Verbindungen gemeinsam ist die [4.1.1]-Propellan- (bei **25**) bzw. die [3.1.1]Propellan-Struktur [26], die beide durch den hier vorgestellten Reaktionsweg erstmals synthetisierbar geworden sind, mittlerweile aber auch durch alternative Verfahren hergestellt werden konnten [27, 28].

Die Röntgenstrukturanalyse des [4.1.1]Propellans **25a** [29] und die des Oxa[3.1.1]propellans **27** [25] haben gezeigt, dass die Propellan-Zentralatome (in den Formelbildern von **25** und **27** durch ● gekennzeichnet) das Phänomen des «invertierten Tetraeders» aufweisen, d.h. sich ausserhalb des Tetraeders befinden, der jeweils von ihren vier Substituenten gebildet wird; diese liegen jeweils nur in einer Raumhälfte. Als Mass für diese hochgradige Tetraederverzerrung an den Propellan-C-Atomen kann ihr Abstand zur jeweils nächsten Tetraederfläche dienen. In **25a** beträgt dieser Abstand 0.32 Å, in **27** gar 0.40 Å.

Die «einseitige» Anordnung der Substituenten an den zentralen Propellan-C-Atomen unserer Addukte könnte leicht zu dem Schluss verführen, dass die Elektronendichte auf der ligandenfreien Seite dieser Zentren besonders niedrig wäre. Die chemischen Eigenschaften der Produkte **25–29** deuten eher auf das Gegenteil: Die Verbindungen sind völlig inert gegenüber nukleophilen, hingegen sehr reaktiv gegenüber elektrophilen Agenzien. Da die bisher gesammelten Resultate deutlich ausserhalb des Rahmens des hier abzuhandelnden Themas liegen, verzichten wir auf ihre Wiedergabe. Erwähnt sei allerdings, dass die Thermolyse der Pro-

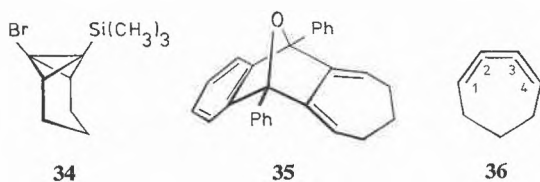
pellan-Addukte einem einheitlichen Mechanismus zu folgen scheint. Unter Wasserstoffverschiebung entsteht aus der Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-Einheit jeweils ein *exo*-Methylen-cyclohexen-Derivat, so aus **25a** das Dien **30** und aus **29** das Isomere **31** [23, 25]. Vermutlich laufen diese Reaktionen über eine Spaltung des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems in **25** bzw. **29** zu den Carbenen **32** und **33**, die sich durch H-Wanderung zu den Endprodukten stabilisieren.



Mit Hilfe der Diels-Alder-Reaktion gelang es auch, die Existenz des Tricycloheptens **8** als frei auftretende Zwischenstufe weiter zu festigen. Durch Konkurrenzexperimente mit Diphenylisobenzofuran und 9-Methoxyanthracen als Abfänger für **8** konnte gezeigt werden, dass die Konkurrenzkonstante der zu **27** bzw. **25c** führenden Reaktion, unabhängig davon, ob man das Chlorid **7c**, das Bromid **7d** oder das Iodid **7e** als Quelle für **8** einsetzte, stets 7.7 ± 0.4 betrug (LDA, THF, -20°C) [24]. Auch ein Wechsel der Base (Kalium-*tert*-butylat, THF, 20°C) änderte diesen Wert nicht.

c) Alternative Erzeugung von **8** und seine thermische Isomerisierung

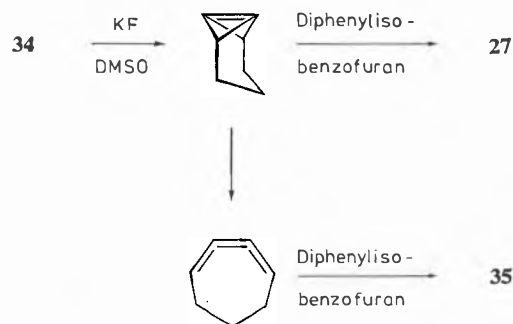
Wir haben kürzlich eine zweite Methode zur Generierung von **8** entdeckt [30], die sich auf Arbeiten von Chan und Massuda gründet [31]. Die Behandlung von 1-Brom-7-trimethylsilyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**34**) mit Kaliumfluorid in Dimethylsulfoxid bei 55°C führt ebenfalls zur Bildung von **8**. Mit Cäsiumfluorid als Base gelingt diese Eliminierung schon bei Raumtemperatur.



Unter diesen Reaktionsbedingungen liess sich aus **34** und vier Äquivalenten Diphenylisobenzofuran das

Addukt **27** zu 75% erhalten. Bei geringer Abfänger-Konzentration, besonders aber bei steigender Temperatur, trat neben **27** zunehmend das Dien **35** als zweites Produkt auf; bei 100°C wurde praktisch nur noch **35** isoliert. Da diese Verbindung weder thermisch noch mittels elektrophiler Katalysatoren aus **27** erhalten wird, muss die Isomerisierung der Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit des Eduktes zum 1,3-Dien-Strukturelement des Produktes vor der Diels-Alder-Addition stattgefunden haben. Die hohe Ausbeute an **27** bei der Fluorid-Behandlung von **34** in Gegenwart von Diphenylisobenzofuran im grossen Überschuss garantiert andererseits die Bildung des Brückenkopfolefins **8** als reaktive Zwischenstufe. Diese Voraussetzungen und die Konstitution von **35** veranlassen uns anzunehmen, dass **8** in einer thermischen Reaktion zum 1,2,3-Cycloheptatrien (**36**) isomerisiert. Die Doppelbindung zwischen C-2 und C-3 ist vom selben Typ wie in **1**; **36** sollte daher eine reaktive En-Komponente darstellen und, im Einklang mit unseren Beobachtungen, durch Cycloadditionsreaktionen abfangbar sein. Im Schema 2 sind die hier dargelegten Ausführungen noch einmal zusammengefasst.

Schema 2:

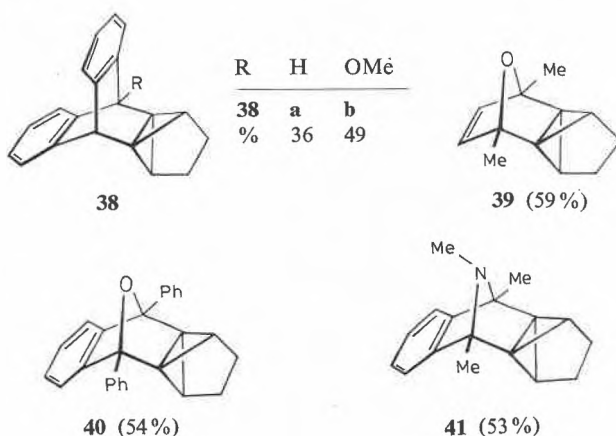
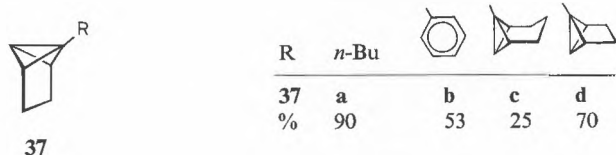


Generiert man **8** bei 100°C aus **34** in Gegenwart nur eines Moläquivalents eines 1,3-Diens, unterbleibt die Propellanbildung, wie oben bereits angedeutet, nahezu vollständig. Unter diesen Bedingungen dominiert die Isomerisierung $\mathbf{8} \rightarrow \mathbf{36}$, das dann mit 1,3-Dienen Addukte vom Typ **35** liefert. Mit Anthracen, 2,5-Dimethylfuran, Tetraphenylcyclopentadienon, 2,3-Dimethylbutadien und *trans*-1,4-Diphenylbutadien liessen sich solche Verbindungen in brauchbarer Ausbeute erhalten [17, 30]. Die Reaktion von **34** mit Cäsiumfluorid und Phenylazid bzw. Diphenylnitron als Abfänger erbrachte selbst bei 25°C nur 1,3-dipolare Cycloaddukte, bei denen die Tricycloheptan-Struktur des Eduktes zum Cycloheptadien isomerisiert war [17]. Gänzlich unklar ist hier noch, ob die Reaktionsprodukte über **36** entstanden sind, oder ob die 1,3-Dipole mit **8** zu Hetero[3.1.1]propellanen zusammentreten, deren Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit sich schon unter milden Bedingungen verändert.

2. Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1(6)-en (9)

Im Tricyclohexan **7a** sollte der Interplanarwinkel zwischen den Dreiringen deutlich kleiner sein als in **6a**. Es schien uns deshalb reizvoll zu untersuchen, ob auch in diesem System zwischen C-1 und C-6 eine CC-Doppelbindung plaziert werden könnte. Unsere anfänglichen Bedenken erwiesen sich als völlig unbegründet. Ausgehend vom Chlorid **7c** waren nukleophile Austauschreaktionen mit *n*-Butyllithium, Phenyllithium, 1-Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyllithium und 1-Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexyllithium zu den Tricyclohexan-Derivaten **37a-d** ohne Schwierigkeiten zu vollziehen [15, 17]. Bei der Einwirkung von LTMP oder LDA auf **7c** in THF bei -20°C in Gegenwart von Anthracen, 9-Methoxyanthracen, 2,5-Dimethylfuran, Diphenylisobenzofuran oder Trimethylisindol bildeten sich die Addukte **38-41** in Ausbeuten, die unter den entsprechenden Formelbildern angegeben sind [15, 17]. Das Entstehen dieser Propellane sehen wir als wichtiges Indiz für das Auftreten von **9** als reaktive Zwischenstufe bei der Basenbehandlung von **7c** an.

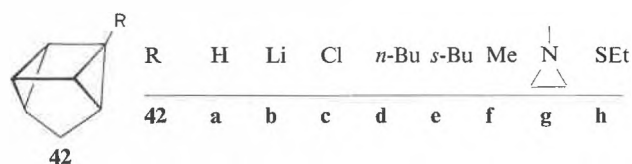
Die Konkurrenzkonstante der Addition von **9**, generiert aus **7c** durch LTMP in THF bei -20°C , an Diphenylisobenzofuran und an 9-Methoxyanthracen war mit 4.1 nur gut halb so gross wie die von **8** gegenüber den gleichen Abfängern [17]. Es mag nicht unvernünftig sein, die geringere Selektivität von **9** auf seine gesteigerte Reaktivität zurückzuführen, die sich wiederum als Folge stärkerer geometrischer Deformationen im pyramidalen Olefinteil von **9** ergibt.



III. Bicyclo[2.1.0]pent-1(4)-en-Derivate

Mit 178 Hz liegt die ¹³C-H-Kopplungskonstante der Vierring-C-Atome mit den entsprechenden Protonen

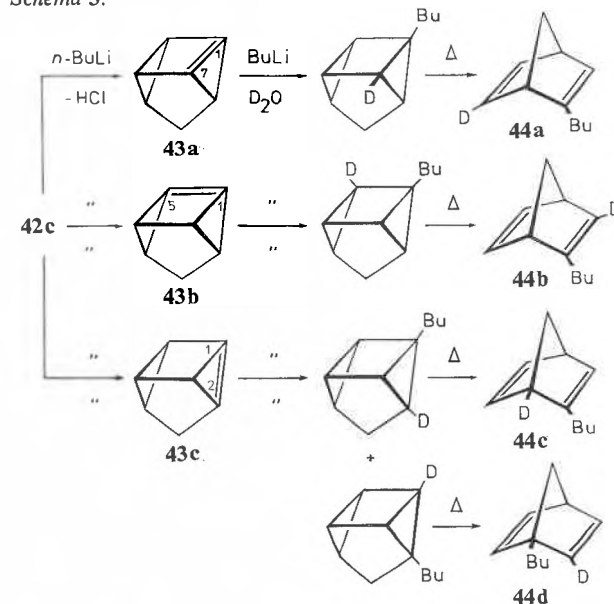
im Quadricyclan (**42a**) gut 20 Hz niedriger als die zwischen C-1 und 1-H in **6a** [17, 32]. Die direkte Metallierung von **42a** zu **42b** benötigte folglich etwas schärfere Reaktionsbedingungen als für **6a**. Mit dem Komplex aus *n*-Butyllithium und Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) in Hexan gelang die Überführung von **42a** zu **42b** innerhalb von 24 Stunden bei etwa 50°C . Bei der Umsetzung des auf diese Weise erzeugten **42b** mit Benzophenon, Aceton, Acetophenon und Acetaldehyd lagen die Ausbeuten der entsprechenden Alkohole zwischen 70–90%. Die Reaktion von **42b** mit *p*-Toluolsulfonylchlorid erbrachte 1-Chlorquadricyclan (**42c**) in Ausbeuten von 45–55%. Damit ist auch dieses Chlorid leicht zugänglich geworden [17].



1. Nukleophile Austauschreaktionen

Analog zu **6c** und **7c** gelang auch an **42c** der Austausch von Chlorid gegen organische Reste. Die Behandlung von **42c** mit *n*-Butyllithium, *s*-Butyllithium und Methylolithium lieferten **42d**, **e** und **f** zu 62%, 39% bzw. 36%, während bei Einwirkung von Lithiumaziridid auf **42c** zu 30% das Aziridin-Derivat **42g** entstand [17]. Als mechanistisch aufschlussreich erwies sich wieder die Umsetzung von **42c** mit Lithiummethylthioat, bei der nur in Gegenwart einer Hilfsbase (LDA) der Thioether **42h** gebildet wurde (45%) [17]. Dieses Ergebnis macht für die Substitutionsreaktionen auch einen Eliminierungs-Additions-Prozess wahrscheinlich. Unklar war allerdings noch, welches der drei möglichen Brückenkopfolefine **43a**, **b** oder **c** als Zwischenstufe

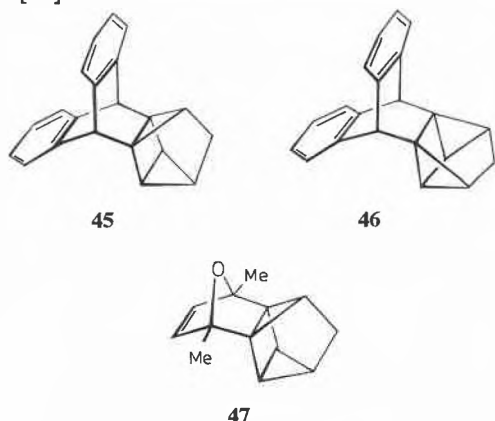
Schema 3:



durchlaufen wurde. Die im Schema 3 angegebene Reaktionssequenz brachte Klärung: Nach vollzogener Umsetzung von **42c** mit *n*-Butyllithium, Aufarbeitung mit Deuteriumoxid und thermischer Isomerisierung der isolierten Quadricyclane zu den entsprechenden Norbornadienen **44** zeigte die ¹H-NMR-Analyse des Produkts, dass ein 4 : 1-Gemisch aus **44a** und **b** vorlag [17]. Demnach erfolgte die HCl-Eliminierung aus **42c** durch *n*-Butyllithium hauptsächlich unter Bildung des 1,7-Dehydroquadricyclans (**43a**), während die Route über das 1,5-Dehydroquadricyclan (**43b**) nur in untergeordnetem Ausmass beschränkt und das 1,2-Dehydroquadricyclan (**43c**) gänzlich umgangen wurde. **43c** gehört übrigens nicht zu den rein-pyramidalisierten Brückenkopfolefinen.

2. Diels-Alder-Additionsreaktionen von **43a**

Die Existenz von **43a** als kurzlebige Zwischenstufe liess sich durch Diels-Alder-Abfangreaktionen weiter festigen. Nach Einwirkung von LTMP auf **42c** in Gegenwart von Anthracen bei 30–40°C konnte das Propellan **45** zu 40% isoliert und seine Konstitution durch Röntgenstrukturanalyse gesichert werden [33]. Für die Bildung des Isomeren **46**, des Additionsprodukts von **43b** an Anthracen, ergaben sich bisher keine eindeutigen Hinweise. Zu einem ähnlichen Resultat führte die Reaktion von **42c** mit LDA und 2,5-Dimethylfuran. Zu 45% wurde auch hier nur ein Addukt isoliert, dessen spektroskopische Daten auf das Vorliegen von **47** weisen [17].



IV. Schlussbemerkung

Das hier vorgestellte, ausgewählte Material über die Erzeugung einiger pyramidalisierter Brückenkopfolefine und deren Folgechemie sollte darlegen, dass CC-Doppelbindungen dieses Typs selbst in hochgespannte Struktureinheiten eingeführt und dass über solche Zwischenstufen interessante neue Verbindungen synthetisiert werden können. Zwar bildet der nicht selten schwierige Zugang zu den Edukten der Brückenkopfolefine eine beträchtliche Schranke für die rasche Entwicklung dieses Gebiets, von dem wir dennoch annehmen, dass es über ein ausreichendes Potential an zukünftigen Überraschungen verfügt.

Den an den hier zitierten eigenen Untersuchungen beteiligten Mitarbeitern möchte ich für ihr Interesse und ihr Engagement aufrichtig danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt mein Dank für grosszügige finanzielle Förderung dieser Arbeiten.

Literatur

- 1 W.L. Mock: Tetrahedron Lett. 1972, 475. L.Radom, J.A. Pople und W.L. Mock: ebenda 1972, 479.
- 2 G.Köbrich: Angew. Chem. 85 (1973) 494; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12 (1973) 464.
- 3 G.L. Buchanan: Chem. Soc. Rev. 3 (1974) 41.
- 4 R. Keese: Angew. Chem. 87 (1975) 568; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14 (1975) 528.
- 5 K.J. Shea: Tetrahedron 36 (1980) 1683.
- 6 K.B. Becker: Tetrahedron 36 (1980) 1717.
- 7 R.L. Viavattene, F.D. Greene, L.D. Cheung, R. Majeste und L.M. Trefonas: J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 4342.
- 8 R. Greenhouse, W.T. Borden, T. Ravindranathan, K. Hirotsu und J. Clardy: J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 6955.
- 9 G. Wipff und K. Morokuma: Tetrahedron Lett. 1980, 4445.
- 10 R.W. Hoffmann: Dehydrobenzene and Cycloalkynes, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- 11 H.-U. Wagner, G. Szeimies, J. Chandrasekhar, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople und J.S. Brinkley: J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 1210.
- 12 W.R. Moore, H.R. Ward und R.F. Merritt: J. Am. Chem. Soc. 83 (1961) 2019.
- 13 M. Christl und G. Brüntrup: Chem. Ber. 107 (1974) 3908.
- 14 G. Szeimies, F. Philipp, O. Baumgärtel und J. Harnisch: Tetrahedron Lett. 1977, 2135.
- 15 U. Szeimies-Seebach, J. Harnisch, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq: Angew. Chem. 90 (1978) 904; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17 (1978) 848.
- 16 G. Szeimies, J. Harnisch und O. Baumgärtel: J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 5183.
- 17 Noch unveröffentlicht.
- 18 J. Harnisch, H. Legner, U. Szeimies-Seebach und G. Szeimies: Tetrahedron Lett. 1978, 3683.
- 19 H.-G. Zoch, E. Künzel und G. Szeimies: Chem. Ber. 114 (1981) 968.
- 20 G. Szeimies, J. Harnisch und K.-H. Stadler: Tetrahedron Lett. 1978, 243.
- 21 J. Harnisch und G. Szeimies: Tetrahedron Lett. 1978, 247.
- 22 M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq: Univ. Louvain, Belgien, noch unveröffentlicht.
- 23 U. Szeimies-Seebach und G. Szeimies: J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 3966.
- 24 U. Szeimies-Seebach, A. Schöffler, R. Römer und G. Szeimies: Chem. Ber. 114 (1981) 1767.
- 25 U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq: Nouv. J. Chim. 3 (1979) 357.
- 26 D. Ginsburg: Propellanes: Structure and Reactions, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstrasse 1975.
- 27 K. Mlinaric-Majerski und Z. Majerski: J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 1418.
- 28 P. G. Gassman und G. S. Proehl: J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 6862.
- 29 J.-P. Declercq, G. Germain und M. Van Meerssche: Acta Crystallogr. Sect. B 34 (1978) 3472.
- 30 H.-G. Zoch, G. Szeimies, R. Römer und R. Schmitt: Angew. Chem. im Druck.
- 31 T.H. Chan und D. Massuda: J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 936.
- 32 E.W. Della, P.T. Hine und H.K. Patney: J. Org. Chem. 42 (1977) 2940.
- 33 J. Harnisch, O. Baumgärtel, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq: J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 3370.

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.

Structure of 2'-Deoxymugineic Acid, A Novel Amino Acid Possessing an Iron-Chelating Activity*

Kyosuke Nomoto^a, Himeko Yoshioka^a, Masazumi Arima^a, Shinji Fushiya^b, Sei'ichi Takagi^c, and Tsunematsu Takemoto^{a**}

^a *Suntory Institute for Bioorganic Research, Wakayamadai, Shimamoto-cho, Mishima-gun, Osaka 618, Japan*

^b *Pharmaceutical Institute, Tohoku University, Aobayama, Sendai 980, Japan*

^c *Department of Agricultural Chemistry, Iwate University, Ueda, Morioka 020, Japan*

This paper is dedicated to Professor C. H. Eugster, Institute of Organic Chemistry, University of Zürich, on his 60th birthday.

Abstract

A novel amino acid possessing an iron-chelating activity, 2'-deoxymugineic acid, has been isolated from root washings of water-cultured wheat (*Triticum aestivum* L.) under iron deficient media, and shown to have structure (1) by chemical and physico-chemical studies.

Iron is an essential element for the biosynthesis of chlorophyll and iron-deficiency results in iron-chlorosis [1]. It has been reported that some amphoteric iron-chelating agents have been detected in root washings of water-cultured oats and rice under iron deficient conditions [2]. In a previous paper, we reported isolation of mugineic acid (2), which plays a role in iron uptake and transport in higher plants, from barley (*Hordeum vulgare* L. var. Minorimugi) [3] and avenic acid A (3) from oats (*Avena sativa* L.) [4]. It has been shown that addition of either (2) or (3) to nutrient solution of water-cultured rice at pH 7 increases the chlorophyll content [5]. Further studies concerning the iron chelating substances in some species of Gramineous plants has resulted in the isolation of another novel amino acid, named 2'-deoxymugineic acid, from root washings of water-cultured wheat (*Triticum aestivum* L.) under iron deficient conditions. In the present communication, we wish to provide evidence leading to the expression (1) for 2'-deoxymugineic acid.

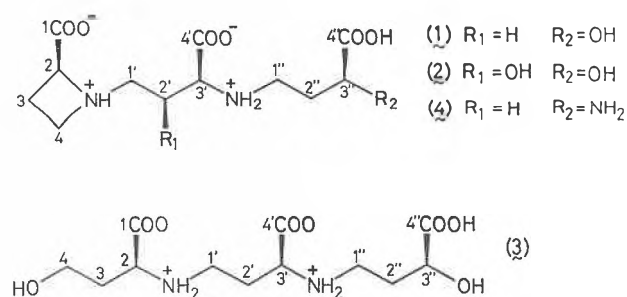
After cultivation of wheat (ca 3600 plants) as previously described [3, 4], the pure crystals of (1) (800 mg) were obtained by the same method used for the isolation of (2) [3].

Compound (1), m.p. 198.4–200.5°C, $[\alpha]_D^{23} - 70.5^\circ$ (c 1.08, H₂O), C₁₂H₂₀O₇N₂ [6], *m/e* 286 (M⁺ - 18),

* Received April 28, 1981.

** Prof. T. Takemoto, author to whom correspondence may be addressed.

Scheme 1:



shows positive ninhydrin reaction and behaves like an acidic amino acid on paper electrophoresis. The i. r. spectrum of (1) (KBr), exhibiting absorptions at 3450 (OH and NH), 1715 (COOH), 1610 and 1395 cm⁻¹ (COO⁻) is very similar to that of (2). The ¹H and ¹³C n.m.r. spectral data for (1) were displayed in Table 1 together with those of reference compounds (2) and (4). These indicated the presence of three CH₂-CH₂-CH₂-systems in the molecule. Thus, upon irradiation at a broad methylene signal (2.17), two methylene signals (3.27 and 3.45) appeared as a broad singlet, and two methine signals (3.84 and 4.36) changed to a singlet, respectively. Furthermore the irradiation at a methylene signal (2.62) made changes of a methine signal (4.75) to a singlet and simplified methylene signal (4.04).

A detailed comparison of the ¹H and ¹³C n.m.r. spectra of (1) with those of (2) afforded evidence for the presence of C₍₁₎ C₍₄₎ (azetidino-2-carboxylic group) and C_(1'')-C_(4'') (3-hydroxy-3-carboxypropylamino group) moieties of (2) in (1) (Table 1). In addition, comparison of the ¹H n.m.r. spectra of (1) with that of nicotian-

Table 1: ^1H and ^{13}C n.m.r. spectral data (in D_2O)

Compound No.	(1)	(2)	(4)	(1)	(2)	(4)
C-1				174.7 s	174.9 s	175.1 s
C-2	4.75 t,9.5	4.85 t,9.5	4.76 t,9.5	68.7 d	69.7 d	68.9 d
C-3	2.62 m	2.57 m	2.62 m	23.0 t	23.8 t	23.0 t
C-4	4.04 m	4.01 m	4.02 m	53.2 t	53.1 t	53.0 t
C-1'	3.45 m	3.45 m	3.41 m	52.6 t	58.0 t	52.5 t
C-2'	2.17 m	4.42 m	2.22 m	26.4 t	66.6 d	26.7 t
C-3'	3.84 dd,6,8	3.82 d,3.5	3.80 dd,6,8	61.3 d	66.6 d	61.4 d
C-4'				173.6 s	171.0 s	173.8 s
C-1''	3.27 t,7.5	3.22 m	3.27 t,7.5	45.8 t	46.9 t	46.0 t
C-2''	2.17 m	2.12 m	2.22 m	31.7 t	31.6 t	29.0 t
C-3''	4.36 dd,5,7.5	4.33 dd,5,7.5	3.89 dd,4,7.5	70.4 d	71.0 d	54.6 d
C-4''				178.9 s	179.5 s	175.0 s

Chemical shifts were expressed by ppm downfield from TSP used as an external standard and coupling constants by Hz. Abbreviations: s = singlet, d = doublet, dd = doublet of doublets, t = triplet, m = multiplet.

amine (4), a similar amino acid isolated from the leaves of *Nicotiana tabacum* L. [7] and from the seeds of *Fagus silvatica* L. [8, 9], revealed that the chemical shifts and splitting patterns were quite similar except for the signal due to $\text{C}_{(3'')}$ (Table 1). On the basis of the above spectral analysis, formula (1) is assumed to be the most probable structure for 2'-deoxymugineic acid. The structure (1) was also supported by chemical degradation. Oxidation of (1) with KMnO_4 afforded azetidine-2-carboxylic acid $[[\alpha]_D^{22} - 129.3^\circ (c\ 0.13, \text{H}_2\text{O})]$, a slight amount of aspartic acid $[\text{CD}(\text{H}_2\text{O})]$, a positive cotton effect at 205 nm [10], and N-[3-amino-3-carboxypropyl]azetidine-2-carboxylic acid $[[\alpha]_D^{22}$

$-72.5^\circ (c\ 0.60, \text{H}_2\text{O})]$. These amino acids obtained by KMnO_4 oxidation were identical in all respects (m.p., i.r., ^1H and ^{13}C n.m.r., paper chromatography) with those of authentic specimens including optical rotations, indicating that the absolute configurations at C-2 and C-3' in (1) are S, respectively.

Therefore, the structure including the stereochemistry of C-2 and C-3' of 2'-deoxymugineic acid is represented by formula (1). The configuration at C-3'' remains to be determined [11]. Addition of (1) to the medium of water-cultured rice plants at pH 7 showed also an increase of chlorophyll content [12]. (1) was also isolated from another Gramineous plants, *Avena sativa* L. and *Hordeum vulgare* L. var. *Rikuzenmugi*.

We thank Mr. J. Gohda, Faculty of Science, Osaka City University for microanalysis.

References

- 1 J. C. Brown: Annu. Rev. Plant Physiol. 7 (1956) 171.
- 2 S. Takagi: Soil Sci. Plant Nutr. 22 (1976) 423.
- 3 T. Takemoto, K. Nomoto, S. Fushiya, R. Ouchi, G. Kusano, H. Hikino, S. Takagi, Y. Matsuura and M. Kakudo: Pro. Japan Acad. 54 (1978) ser. B, 469.
- 4 S. Fushiya, Y. Sato, S. Nozoe, K. Nomoto, T. Takemoto and S. Takagi: Tetrahedron Letters (1980) 3071.
- 5 S. Takagi: to be published.
- 6 Satisfactory elemental analysis was obtained for (1), found: C, 46.30; H, 6.49; N, 9.16%; $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, requires: C, 46.00; H, 6.76; N, 8.9%.
- 7 M. Noma, M. Noguchi and E. Tamaki: Tetrahedron Letters (1971) 2017.
- 8 I. Kristensen, P. O. Larsen and H. Sorensen: Phytochem. 13 (1974) 2803.
- 9 I. Kristensen and P. O. Larsen: Phytochem. 13 (1974) 2791.
- 10 J. C. Craig and S. K. Roy: Tetrahedron 21 (1965) 1847; *Idem ibid.*, 21 (1965) 391.
- 11 Y. Ohfune, M. Tomita and K. Nomoto: Total synthesis of 2'-deoxymugineic acid, J. Am. Chem. Soc., in press. The total synthesis of (1) was achieved by combining the three optically active units, L- α -hydroxy- γ -butyrolactone (available from L-malic acid), L-homoserine, and L-azetidine-2-carboxylic acid. Thus it is concluded that 2'-deoxymugineic acid is 2(S), 3'(S), 3''(S)-N-[3-(3-hydroxy-3-carboxypropyl-amino)-3-carboxypropyl]azetidine-2-carboxylic acid.
- 12 The chlorophyll content was about 2.4 times higher than that of the control.

Synthese und NMR-spektroskopisches Verhalten von 4-Isopropenyl-1,3,3,5,5-pentamethyl-cyclohexen. Ein einfacher Zugang zu substituierten Terpenen*

André Escher**, Beat Übersax und Markus Neuenschwander***

Institut für organische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern.

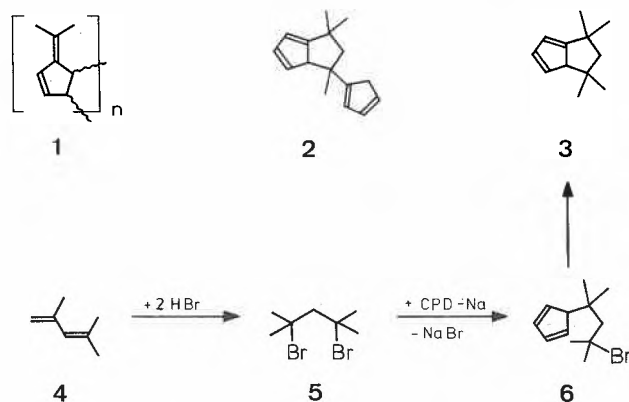
Abstract

The application of 2,4-dibromo-2,4-dimethyl-pentane **5** has been tested with respect to the attempted synthesis of 1,1,3,3-tetramethyl-tetrahydropentalene **3**. Addition of aqueous hydrobromic acid to a solution of 2,4-dimethyl-1,3-pentadiene **4** in ether gives 4-isopropenyl-1,3,3,5,5-pentamethyl-cyclohexene **10** in an excellent yield and in high GC-purity. The temperature-dependent ¹³C-NMR-spectra of compound **10** are discussed.

Einleitung

Bei der kationischen Polymerisation von 6,6-Dimethylfulven entstehen Hochpolymere **1** mit 1,2-Dihydrofulven-Strukturelementen [1]. Andererseits führt die anionische Polymerisation desselben Fulvens überraschenderweise zu einem Oligomerenmischung des Typs (Fulven)_n, aus welchem mit rund 67% Ausbeute das Dimere **2** abgetrennt werden kann [2]. Wegen der leicht eintretenden 1,5-H-Verschiebungen besteht 1-Cyclopentadienyl-1,3,3-trimethyl-tetrahydropentalen **2** aus einem komplexen Tautomerengemisch. Zur Vereinfachung der NMR-Spektren sowie zur Abschätzung der Lage des Tautomeren-Gleichgewichts war 1,1,3,3-Tetramethyl-tetrahydropentalen **3** von Interesse. Ein einfacher Synthesepfad von **3** besteht in einer zweifachen HBr-Addition an 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien **4** (das seinerseits aus Mesityloxid leicht zugänglich ist [3, 4]). Die nachfolgende Umsetzung des Dibromides **5**

Schema 1: Synthesepfad von **3***



* **2** und **3** und **6** liegen bei Raumtemperatur als Tautomerengemisch vor.

* Eingegangen am 7. Mai 1981.

** Teil der Diplomarbeit, Bern (1980).

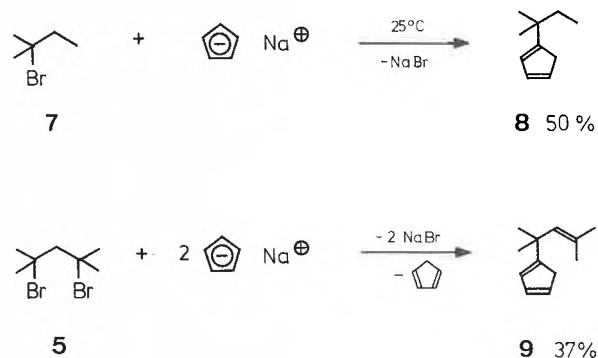
*** Korrespondenzadresse: Prof. Dr. M. Neuenschwander, Institut für organische Chemie, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern.

mit Na-Cyclopentadienid sowie eine baseninduzierte Zyklisierung würde die Zielverbindung **3** ergeben.

Syntheseversuch von **3**

Beim Einleiten von gasförmigem HBr in reines 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien **4** entsteht das gewünschte Dibromid **5** mit praktisch quantitativer Ausbeute. Die Verbindung ist jedoch thermisch sehr instabil und eliminiert leicht HBr. Obwohl die Bedingungen für die Substitution von tertiärem Brom durch Cyclopentadienid am Beispiel von 2-Brom-2-methylbutan **7** → **8** optimiert wurden, führte die Umsetzung des Dibromids **5** mit Natrium-cyclopentadienid trotz Variation der Reaktionsparameter stets zu 2-Cyclopentadienyl-2,4-dimethyl-3-penten **9** (Schema 2). Spekulativ kann vermutet werden, dass aus **5** in Gegenwart von Cyclopentadienid zunächst HBr eliminiert wird, wonach sich das gebildete 2-Brom-2,4-dimethyl-penten mit weiterem Cyclopentadienid im Sinne einer S_N'-Reaktion umsetzt.

Schema 2: Reaktion der tert. Bromide **7** und **5** mit Natrium-cyclopentadienid.



Umsetzung von **4** mit wässrigem HBr

Der Verlauf der Umsetzung von 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien **4** mit HBr ist sehr stark von den Reaktionsbedingungen abhängig: Versetzt man **4** mit einem Überschuss an wässrigem HBr, so isoliert man mit über 95% Ausbeute in hoher Reinheit* ein Dimeres von **4**, welchem nach spektroskopischen Untersuchungen die Struktur **10** zukommt. Ein plausibler Reaktionsweg, welcher über stabilisierte Allyl-Kationen verläuft, ist in Schema 3 wiedergegeben.

* GC-Reinheit > 98%

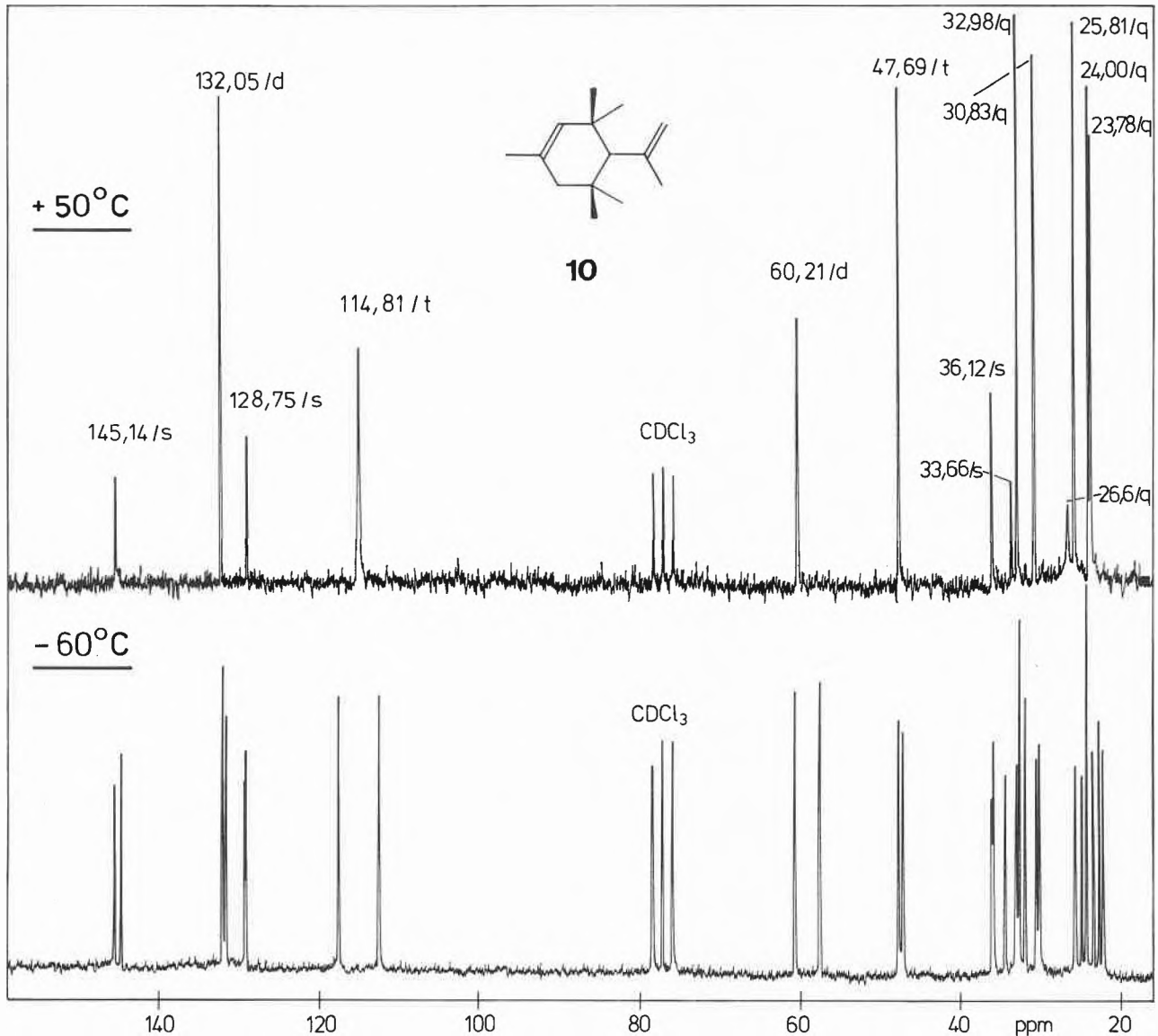
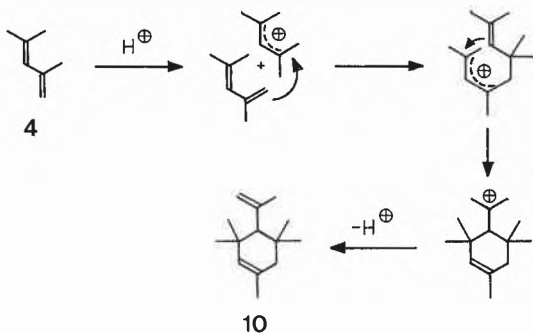


Abb. 1: ^{13}C -NMR-Spektrum (^1H -Bereich rauschentkoppelt) von 3,3,5,5-Tetramethyl-limonen **10** in CDCl_3 .
Oben: $+50^\circ\text{C}$; unten: -60°C .

Schema 3: Möglicher Bildungsmechanismus von **10**



Hinweise auf eine mögliche Dimerisierung des Typs $4 \rightarrow 10$ ergaben sich bereits bei Chlorierungsversuchen von Tetramethyl-Allen, bei welchem **10** als Nebenprodukt beobachtet wurde [5]. Ferner berichteten Hoffmann et al. kürzlich [6], dass bei der Behandlung von 2,4-Dimethyl-3-penten-2-ol mit wässriger Sulfo-

säure/Pentan bei Raumtemperatur mit nahezu 80% Ausbeute ein Gemisch von 3 Isomeren entsteht, das zu 92% **10** als Hauptkomponente enthält.

Bei der Reaktion $4 \rightarrow 10$ wird womit in einer präparativ einfachen Eintopfreaktion 3,3,5,5-Tetramethyl-limonen zugänglich. Dasselbe Verfahren könnte zumindest für die einfache Synthese alkylierter Terpene von erheblichem Interesse sein. Versuche zur breiteren Anwendung dieser Methode sind zur Zeit im Gang.

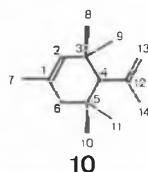
^{13}C -NMR-Spektren von **10**

Die Struktur der Verbindung **10** wird durch analytische und spektroskopische Daten bewiesen. Von besonderem Interesse ist das ^{13}C -NMR-Spektrum, in welchem bereits bei 20°C einzelne Linien verbreitert erscheinen. Bei $+50^\circ\text{C}$ sind im ^1H -rauschentkoppelten Spektrum alle 14 C-Resonanzen zu erkennen, wobei nur das

Signal einer Methylgruppe bei 26,6 ppm recht breit ist. Die Zuordnung der Signale (Tabelle 1) erfolgt nach den bekannten Inkrementenregeln [7, 8] sowie unter Berücksichtigung von Erfahrungswerten bei Cyclohexanen und durch off-Resonanz-Entkopplungen.

Bei -60°C dagegen sind im ^1H -rauschenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum 27 Linien zu erkennen, wobei die relativen Intensitäten auf ein angenähertes 1:1-Verhältnis zweier Konformerer hinweisen (Abb. 1). Betrachtet man die Shift-Differenzen $\Delta\delta$ zwischen identischen C-Atomen der beiden Konformerer, so fällt auf, dass sich vor allem die Atome C_{14} (8,1 ppm), C_{13} (5,1 ppm) und C_4 (3,15 ppm) durch grosse $\Delta\delta$ -Werte auszeichnen. Mittlere Verschiebungen erfahren ferner die axialen Methylgruppen C_8 und C_{10} sowie C_5 (oder C_3), während die Atome C_1 , C_2 , C_6 und C_7 nur

Tabelle 1: ^{13}C -Absorptionslagen von 3,3,5,5-Tetramethyl-limonen **10** bei 50°C ; Aufspaltung $\Delta\delta$ (ppm) der C-Atome der beiden Konformerer bei -60°C .



C-Atom	δ (ppm); 50°C	$\Delta\delta$ (ppm); -60°C
C_1	128,75	0,12
C_2	132,05	0,40
C_3 }	36,12	0,15
C_5 }	33,66	1,75
C_4	60,21	3,15
C_6	47,69	0,52
C_7	24,00	0,00
C_8 }	23,78	1,28
C_{10} }	25,81	0,74
C_9 }	30,83	0,36
C_{11} }	32,98	0,35
C_{12}	145,14	0,83
C_{13}	114,81	5,06
C_{14}	26,6	8,14

sehr wenig beeinflusst werden. Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass die Kaolenzphänomene auf eine Rotationsbehinderung der Isopropenylgruppe zurückzuführen sind. In Übereinstimmung mit dieser Annahme erfährt C_{12} bei tiefer Temperatur nur eine kleine Aufspaltung von 0,8 ppm. – Mit weiteren NMR-spektroskopischen Untersuchungen von **10** sind wir zur Zeit beschäftigt.

Zusammenfassend stellen wir fest, dass die HBr-induzierte Zyklisierung von 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien mit sehr hoher Ausbeute ($>95\%$) und hoher GC-Reinheit ($>98\%$) zu 3,3,5,5-Tetramethyl-limonen **10** führt. Die ^{13}C -NMR-Spektren dieser Verbindung weisen auf eine Rotationsbehinderung der Isopropenylgruppe hin.

Wir danken der Ciba-Geigy AG, Basel, für die grosszügige finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 M. Neuschwander, M. Slongo, C. Rentsch und S. Schönholzer: Makromol. Chem. 181 (1980) 19; 31; 37.
- 2 M. Slongo, P. Kronig und M. Neuschwander: Makromol. Chem. 180 (1979) 259; P. Kronig, M. Slongo und M. Neuschwander: ibidem 182 (1981), im Druck.
- 3 R. G. Kelso, K. W. Greenlee, J. M. Derfer und C. E. Boord: J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 1751.
- 4 H. Waterman und W. J. C. de Kok: Recueil trav. chim. 52 (1933) 234.
- 5 M. L. Poutsma: J. Org. Chem. 33 (1968) 4080.
- 6 H. M. R. Hoffmann und H. Vathke-Ernst: Chem. Ber. 114 (1981) 1182.
- 7 D. K. Dalling und D. M. Grant: J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972) 5318.
- 8 D. E. Dorman, M. Jautelat und J. D. Roberts: J. Org. Chem. 36 (1971) 2757.

Corrigendum

G. Calzaferri: Umwandlung von Lichtenergie in Chemische Energie. II. Experimente zu diesem Thema. CHIMIA 6 (1981) 209–220:

Zur Legende von Abb. 5 (S. 212) gehört die Graphik von Abb. 12 (S. 216) und zur Legende von Abb. 12 gehört die Graphik von Abb. 5.

Vortragsreferate

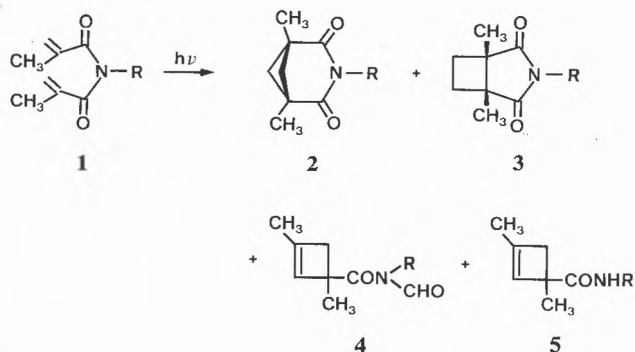
1. Tagung der Schweizer Sektion der European Photochemistry Association (EPA), Lausanne

24. April 1981

Dr. Niklaus Bühler (Vortragender) und Dr. Daniel Bellus, Zentrale Forschungslaboratorien der Ciba-Geigy AG, 4002 Basel

Ein Cyclobutan-Fungizid via inter- und intramolekulare photochemische [2+2]-Cycloadditionen

Das bicyclische Imid **1** (R = 3,5-Dichlorphenyl) ist ein ausserordentlich aktives Fungizid gegen *Botrytis cinerea* (Graufäule auf Reben oder Erdbeeren) [1]. Es wird in quantitativer Ausbeute bei einer benzophenonsensibilisierten [2+2]-Photocycloaddition von Äthylen an N-(3,5-Dichlorphenyl)-dimethylmaleinimid bei -78° gebildet [1]. In einer kürzlich erschienenen Arbeit [2] wird behauptet, dass die unsensibilisierten intramolekularen *head-to-head* [2+2]-Photocycloadditionen der Bis-methacrylimide **1** einen präparativ ausgiebigen Weg zu 3-Aza-bicyclo[3.2.0]heptanen als einzigen Photoprodukten eröffnen (z. B. **1** \rightarrow **3**, R = CH₃; 82% Ausb.). Dies würde eine vorteilhafte Umgehung der Tieftemperatur-Photosynthese des Fungizids **3** (R = 3,5-Cl₂C₆H₃) erlauben. Die Überprüfung der Photoreaktivität von **1** zeigte jedoch, dass die isomeren 3-Aza-bicyclo[3.1.1]heptane von Typus **2** die Hauptprodukte sowohl der unsensibilisierten als auch der sensibilisierten *head-to-tail* Photocyclisierung darstellten, z. B.:



R:	Bestrahlungsbedingungen:	Ausbeuten:			
		2	3	4	5
3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃	$\lambda > 300$ nm Benzophenon (2%) CH ₂ Cl ₂	60% ^a	-	-	-
CH ₃	$\lambda = 254$ nm ^b Acetonitril	31%	4%	6%	11%

^a Ausbeute an kristallinem **2**. ¹H-NMR-Spektrum des rohen Photolysates zeigt ein Verhältnis 2 : 3 etwa 85 : 15.

^b Exp. Bedingungen wie in [2].

Die Konstitutionsbeweise für **2** und **3** beruhen auf den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, sowie der präparativen Überführung von **2** und **3** zu den bekannten Anhydriden der *cis*-1,3-Dimethyl-[3] bzw. *cis*-1,2-Dimethyl-cyclobutandicarbonsäure [4]. In separaten Bestrahlungsexperimenten wurde gezeigt, dass **4** und **5** (R = CH₃) Folgeprodukte einer Photolyse von **2** (R = CH₃) darstellen.

Autoreferat

Referenzen

1 Bühler N., Baumann M., Bellus D. und Sturm E.: Eur.-Pat. Veröffentlichung 17994 (1979).

2 Maruyama K. und Ishitoku T.: Chem. Letters 1980, 359.

3 LaLonde R.T. und Aksentijevich R.I.: Tetrahedron Letters 1965, 23;

Wright C.: Dissert. Abstracts B 40, 2201 (1979).

4 Scharf H.D. und Mattay J.: Ann. 1977, 772.

Berner Chemische Gesellschaft

29. April 1981

Prof. Dr. E. Wünsch, Max-Planck-Institut für Biochemie, Abt. für Peptidchemie, 8033 Martinsried

Peptid-Naturstoffsynthese – wissenschaftliche Forschung oder Routinearbeit

Da die Verknüpfung zweier Aminosäuren zum Dipeptid summa summarum einer Wasserabspaltung gleichkommt, neigt der Nichtfachmann leicht zur Annahme, die Peptidsynthese ist eine einfache Routinearbeit, eine Aneinanderreihung von Aminosäuren unter Wasseraustritt. Man kann aber auch dann diese Darstellung von Peptiden mit einem «gewissen Recht» als Routinearbeit ansehen, wenn der ausführende Chemiker sich *nur* bekannter Methoden hierzu bedient.

Die Synthese von biologisch-aktiven Peptidwirkstoffen hat in den letzten Jahren aber gezeigt, dass der Aufbau dieser Faktoren inkl. ihrer Reindarstellung chemische Aufbauverfahren benötigt, die zumindest teilweise auf die speziellen Sequenzarten zugeschnitten sind. Die Erfahrungen der letzten 10 Jahre des Münchner Laboratoriums demonstrieren auf eindeutige Weise diesen Sachverhalt:

1. Unsere Totalsynthese des Sekretins, ausgeführt unter weitestgehender Benutzung der für das Glucagon von uns erarbeiteten Synthesestrategie, fiel im ersten Versuch mit der üblichen Gel-filtration als Reindarstellung nicht sehr befriedigend aus. Durch Aufklärung zweier, in der Hauptsache anfallender Nebenprodukte, liess sich die Ursache für den unbefriedigenden Syntheseverlauf feststellen. Die sorgfältige Überprüfung inkl. einer kleinen Korrektur bei der notwendigen Fragmentkondensation liess dann unseren zweiten Versuch zur letztlich technisch-verwertbaren Synthese reifen. Nur noch *ein* Reindarstellungsverfahren, eine Ionenaustauschchromatographie genügte, um ein mit dem Naturstoff identisches Material zu gewinnen [1].

2. Schon bei der Totalsynthese des Glucagons [2] hatten wir ein Nebenprodukt in Kauf nehmen müssen, dessen analytische Untersuchungen Veränderungen im Molekül des Tryptophan-Restes deutlich machten. Einige Jahre später fiel uns bei den Versuchen zur künstlichen Darstellung eines 15-Leucin-Little-Gastrins-I [3] wiederum ein Nebenprodukt auf, das eingetretene Veränderungen des Tryptophans signalisierte. Aber erst die Synthese eines 11-Leucin-Mini-Gastrins-I [4] versetzte uns in die Lage der Aufklärung dieses Phänomens. Das «auffallendste» Nebenprodukt mit deutlich differenziertem Farbverhalten gegenüber Ehrlich-Reagens, unterschiedlicher UV-Absorption und «Null-Tryptophangehalt» des Enzymhydrolysats (im Säurehydrolysat unter Zusatz von Thioglykolsäure ist aber Tryptophan vollständig vorhanden) konnte letztlich mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie und unter Hinzuziehung zahlreicher Tryptophan-Modellpeptide als ein N_{in}-tert-Butyl-tryptophan-Analogon des gewünschten Peptidfaktors aufgeklärt werden. Das Entstehen dieser tryptophanmodifizierten Peptide ist die Folge der acidolytischen Abspaltung von Schutzgruppen auf tert-Butyl-Basis; sie ist nach unserem heutigen Wissen auch nach Zusatz von Scavengern kaum zu beeinflussen. Bislang wurde diese Nebenreaktion nur in einem einzigen Fall, bei der Totalsynthese von Somatostatin, *nicht* beobachtet; die Gründe hierfür sind noch unbekannt.

3. Im Münchner Labor synthetisiertes Human-Big-Gastrin-I (mit Kenner-Harris-Primärstruktur) erwies sich in physikalisch-chemischen

mischen und biologischen Untersuchungen als identisch mit dem Naturstoff. Nur in einem speziellen immunologischen Test wurden entscheidende Unterschiede gefunden. Nach umfangreichen Studien musste der Sequenzbereich 7-9 von vorher -His-Pro-Ser-auf -Pro-Pro-His- korrigiert werden. Das aufgrund dieser revidierten Struktur neu synthetisierte Tetratriacontapeptid besass nun in allen physikalisch-chemischen, biologischen und immunologischen Untersuchungen identische Eigenschaften gegenüber dem natürlichen Hormon [5]; ein deutlicher Hinweis dafür, dass analytische Einzelbestimmungen gleichwelcher Art nichts über eine geglückte Synthese auszusagen vermögen.

4. Kentsin, ein Tetrapeptid mit angeblich kontrazeptiver Wirkung war alsbald käuflich zu erwerben. Eines dieser Produkte wurde mit einer von uns synthetisierten Referenzsubstanz verglichen: die Hochdruckflüssigkeitschromatographie zeigte in mehreren Lösungsmittelsystemen analoge Elutionsprofile, die Aminosäureanalysen des sauren Hydrolysats akzeptable Werte, jeweils für beide Produkte. Dünnschichtchromatographie und enzymatische Hydrolyse sprachen aber gegen das Vorliegen identischer Materialien. Kernresonanzspektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen identifizierten das käufliche Material letztlich als ein O-Benzyl-threonin-Analogon [6]. Vergass man in letzter Instanz die Schutzgruppe für die Hydroxylfunktion des Threonins zu entfernen oder überstand die Benzyläther-Gruppierung die vorgenommene Abspaltungsprozedur?

5. Chemische «Neuentwicklungen» waren nach unserer Meinung die Grundlage für das hervorragende Gelingen unserer Somatostatin- und Big-Somatostatin-Synthesen (mit Hilfe von S-tert-Butylthiocystein) [7-9] und unserer Synthesen von pankreozymin-cholecystokinin-aktiven Peptiden (unter Benutzung von Tyrosin-O-sulfat-Derivaten als Startmaterial) [10].

Frühere synthetische Versuche an letztgenanntem Peptidwirkstoff unter Einführung der Tyrosin-O-sulfat-Gruppierung «in letzter Stufe» waren, wie zu erwarten, stets unbefriedigend verlaufen. Der Aufbau von Tyrosin-O-sulfat-Peptiden ausgehend von diesem Aminosäure-Derivat und unter Benutzung der «Schwyzer-Wünsch-Strategie» setzt in letzter Stufe die acidolytische Entfernung aller Schutzgruppen auf tert.-Butyl-Basis voraus. Dies sollte aber bei der bekannten Unbeständigkeit der Schwefelsäurehalbester-Bindung unter diesen Bedingungen erneut Schwierigkeiten und damit Verlust an Tyrosin-O-Sulfat bedeuten (dies ist gleichzusetzen mit einem Verlust an biologischer Aktivität!). Mittels 90% iger Trifluoressigsäure unter Zusatz von 2-Methylindol gelang die *günstigste* Gestaltung der Demaskierung: ca. 20-30% Verlust an O-Sulfat waren dennoch die Folge. Der Einbau einer stark basischen Aminosäure in Nachbarschaft zum Tyrosin-O-sulfat-Rest – so wie ihn der Naturstoff mit der Position 25 in seiner carboxyl-endständigen Sequenz vorgesehen hat – bewirkt aber eine überraschende Stabilisierung des Schwefelsäurehalbesters im Peptidverband: H-Arg-Asp-Tyr(SO₃H)-Thr-Gly-Trp-Nle-Asp-Phe-NH₂ konnte aus seinem Mono-tert.-butyläther, bis-tert.-butylester-Derivat mittels genannter Spaltungsreaktion ohne sichtbare Veränderung der Tyrosin-O-sulfat-Gruppierung als stabiles und biologisch vollaktives Material gewonnen werden.

Unter Heranziehung des Fluorenylmethoxycarbonyl-Restes zur zeitweiligen Maskierung der α -Aminofunktion ist es letztlich möglich geworden, die carboxyl-endständige «Original-Decapeptid-Sequenz» des Naturstoffes so aufzubauen, dass sie als Fragmentbaustein für eine erste Totalsynthese des Naturstoffes oder seiner «39-Variante» bestens geeignet sein sollte [11].

Autoreferat

Literatur

- 1 E. Wünsch, E. Jaeger, M. Deffner, R. Scharf und P. Lehnert: Chem. Ber. 105 (1972) 2515.
- 2 E. Wünsch, E. Jaeger und R. Scharf: Chem. Ber. 101 (1968) 3664.
- 3 E. Wünsch, E. Jaeger, M. Deffner und R. Scharf: Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 353 (1972) 1716.
- 4 E. Jaeger, P. Thamm, I. Schmidt, S. Knof, L. Moroder und E. Wünsch: Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 359 (1978) 155.
- 5 E. Wünsch, G. Wendlberger, L. Mladenova-Orlinova, W. Göhring, E. Jaeger und R. Scharf: Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 362 (1981) 179.
- 6 E. Wünsch: in Hormone Receptors in Digestion and Nutrition (Hrsg. G. Rosselin, P. Fromageot und S. Bonfils) S. 115, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam (1979).
- 7 E. Wünsch und R. Spangenberg: in Peptides 1969 (Hrsg. E. Scoffone), S. 30, North-Holland, Amsterdam (1971).
- 8 L. Moroder, M. Gemeiner, W. Göhring, E. Jaeger, P. Thamm und E. Wünsch: Biopolymers 20 (1981) 17.
- 9 E. Wünsch, L. Moroder, M. Gemeiner, E. Jaeger, A. Ribet, L. Pradayrol und N. Vaysse: Z. Naturforsch. 35b (1980) 911.
- 10 L. Moroder, L. Wilschowitz, E. Jaeger, S. Knof, P. Thamm und E. Wünsch: Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 360 (1979) 787.
- 11 E. Wünsch, L. Moroder, L. Wilschowitz, W. Göhring, R. Scharf und J. D. Gardner: Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 362 (1982) 143.

Chemische Gesellschaft Fribourg

5. Mai 1981

Prof. Dr. K. Dressler, Laboratorium für physikalische Chemie, ETH-Zentrum, 8092 Zürich

Spektren und Energieübertragung in N₂-Kristallen

Umfangreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen über Spektren und Lumineszenzlösungen in CO-dotiertem und undotiertem festem Stickstoff bei flüssig-Helium-Temperatur erlauben eine quantitative Beschreibung verschiedener Energieübertragungsprozesse.

Die Lumineszenz von festem Stickstoff ist mit gepulsten Kathodenstrahlen angeregt worden. Die Abhängigkeiten der spektralen Intensitäten und Zerfallskurven im sichtbaren und infraroten Spektralbereich von CO-Konzentration und Temperatur (5 K bis 25 K) geben Aufschluss über die Raten folgender Prozesse:

Tripletanregungen von N₂ phosphoreszieren in reinem N₂ mit einer mittleren Lebenszeit von etwa 3s, sie werden aber meist nach wenigen intermolekularen Hüpfern (mit einer temperaturabhängigen Nächstnachbar-Hüpftrate von ca. 10⁴ bis 10⁷ s⁻¹) von N-Atomen gelöscht. In dieser Löschreaktion entstehen vibratorisch angeregte N₂-Moleküle ($v = 3-13$) im elektronischen Grundzustand. In reinem N₂ wäre die vibratorische Anregung langlebiger: Sie könnte nur durch Phonon-induzierte Dipolstrahlung ($\Delta v = -1$) zerfallen, mit Strahlungslebenszeiten von $\tau_v \approx (100/v)$ s. Die beobachteten Zerfallsraten für $v = 3-13$ sind etwa 100mal rascher; sie werden langreichweitigen Energieübertragungsprozessen vom Förster-Typ auf infrarotaktive Akzeptoren M zugeschrieben:



wobei als M z.B. N₃⁻, N₂O, CO, CN, NO in Frage kommen. Entsprechende Infrarotemissionen sind gemessen worden.

Durch Dotierung mit ca. 0.1% CO können die Prozesse (1) erheblich beschleunigt werden. Die mit vier verschiedenen CO-Isotopen gemessenen Raten der Prozesse (1) (M. Loher: Dissertation) stimmen sowohl qualitativ als quantitativ befriedigend mit einer A-priori-Berechnung der Phonon-assistierten vibratorischen Quadrupol-Dipol-Energieübertragung im N₂-CO-System überein (G. Zumofen: J. Chem. Phys. 69, 4264-4272, 1978).

Die $v = 1$ und $v = 2$ Anregungen von N₂ sind nicht beobachtet, was gut mit der erwarteten raschen Löschung dieser Zustände verträglich ist: Die $v = 1$ Anregung wird nicht nur durch langreichweitige sondern auch durch kurzreichweitige Prozesse (1), nach rascher resonanter Energiedelokalisierung des N₂ ($v = 1$)

Vibrons gelöscht. Die $\nu = 2$ Anregung zerfällt endotherm sehr rasch in zwei $\nu = 1$ Anregungen:



Schrittweise Erhöhung der Temperatur von 5K auf 18K führt zu sukzessivem Verschwinden der $\nu = 3$ bis $\nu = 9$ Anregungen über die Prozesse (2) mit Raten der Grössenordnung $k(2) \approx \nu \times 10^8 \exp[-\Delta E_\nu/kT] s^{-1}$, in Übereinstimmung mit den zitierten A-priori-Berechnungen von Zumofen für Phonon-assistierte Nächstnachbarübertragung in N_2 , für welche die repulsive intermolekulare Wechselwirkung von Bedeutung ist.

Viele der gewonnenen Einsichten sind auch für eine viel allgemeinere Klasse von Substanzen und Prozessen von Bedeutung als für die hier studierten Systeme. Autorreferat

Chemische Gesellschaft Fribourg

12. Mai 1981

Prof. Dr. Helmut Sigel, Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel, Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel.

Stabilität, Struktur und Reaktivität ternärer Komplexe in Lösung

Ternäre Komplexe setzen sich zusammen entweder aus zwei verschiedenen Metallionen und einem Liganden, oder aus zwei verschiedenen Liganden und einem Metallion. Im Folgenden werden nur letztere – also Komplexe der Art $M(A)(B)$ – betrachtet, die in der analytischen Chemie, in der Katalyse, in biologischen Reaktionsabläufen, usw. eine wichtige Rolle spielen.

Die Stabilität solcher Mischligand-Komplexe lässt sich z. B. mittels Gleichgewicht (1) charakterisieren, wobei die zugehörige Gleichgewichtskonstante (2) sich nach (3) berechnen lässt:



$$10^{\Delta \log K_M} = \frac{[M(A)(B)][M]}{[M(A)][M(B)]} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta \log K_M &= \log K_{M(A)(B)}^{M(A)} - \log K_{M(B)}^M \\ &= \log K_{M(B)(A)}^{M(B)} - \log K_{M(A)}^M \end{aligned} \quad (3)$$

Auf Grund der allgemeinen Erfahrung an binären Komplexen [1], sowie basierend auf statistischen Überlegungen [2], erwartet man für $\Delta \log K_M$ negative Werte.

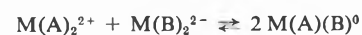
Die ternären Komplexe $M(A)(B)$ lassen sich in zwei Hauptklassen unterteilen: In der ersten treten keine direkten Wechselwirkungen zwischen den Liganden auf, es gibt also höchstens indirekte, sich über das verbrückende Metallion hinweg auswirkende Wechselwirkungen. In der zweiten Klasse dagegen werden direkte Ligand-Ligand-Wechselwirkungen beobachtet.

Folgende Faktoren bestimmen in Abwesenheit direkter Ligand-Ligand-Wechselwirkungen die Stabilität ternärer Komplexe [2, 3]:

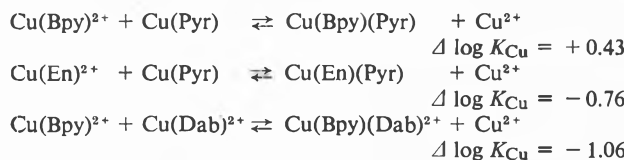
(a) Statistische Faktoren begünstigen ihre Bildung. So beträgt z. B. der statistische Wert für $\Delta \log K_M$ für die Koordination zweier verschiedener 2-zähliger Liganden an eine oktaedrische Koordinationssphäre -0.38 , während man unter denselben Voraussetzungen für die Differenz $\log K_{M(A)(B)}^{M(A)} - \log K_{M(A)}^M$ den Wert -0.68 erhält [2].

(b) Sterische Faktoren, wie raumerfüllende Gruppen, ein 'Überschuss' an Donoratomen, die Grösse von Chelatringen, usw., sind ebenfalls von Bedeutung.

(c) Einen gewissen Einfluss hat auch die in ternären Komplexen mögliche Ladungsneutralisation, vor allem wenn Gleichgewichte der folgenden Art betrachtet werden:



(d) Am wichtigsten ist die infolge von π -Akzeptor-Wechselwirkung beobachtete Stabilitätserhöhung, die bei der Kombination «heteroaromatische N-Base/ M^{n+} /O-Donor» auftritt [1, 4, 5] und zu positiven $\Delta \log K_M$ -Werten führen kann. Die folgenden Beispiele verdeutlichen die für eine erhöhte Stabilität notwendige Ligand-Kombination [2, 6]:



Die durch die Koordination eines heteroaromatischen N-Liganden hervorgerufene Diskriminierung gegenüber anderen Liganden wird aus diesen Beispielen ebenfalls deutlich. Wie zu erwarten, variiert die Grösse von $\Delta \log K_M$ mit den π -Akzeptoreigenschaften der heteroaromatischen N-Base [7]. Interessant ist, dass entsprechende Ligand-Kombinationen auch in biologischen Systemen häufig beobachtet werden [4, 5, 8].

Dass die Ausbildung ternärer Komplexe die Deprotonierung bestimmter Ligandgruppen – z. B. in Peptid- [9] und Nukleotid-Komplexen [10] – beeinflusst, ist zu erwarten. Ausserdem können aber Metallionen-abhängige Reaktionen sowohl gehemmt – wie z. B. die Hydrolyse von Nucleosid-5'-triphosphaten [11] – als auch beschleunigt werden. Beispiele für letzteres sind die H_2O_2 -Disproportionierung [12] und die Decarboxylierungen von Pyridoxylidenalanin [13] und Acetondicarboxylat [2, 14].

Bei den direkten, intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Liganden in ternären Komplexen ist eine breite Skala denkbar. Die folgenden Wechselwirkungen wurden bis jetzt – allerdings mit sehr unterschiedlicher Intensität – untersucht [3]:

(a) Kovalente Bindungen werden z. B. zwischen dem Anion von Salicylaldehyd und Glycinat gebildet, d. h. in der Koordinationssphäre des Metallions wird eine Schiff'sche Base geformt [15].

(b) Ionische Wechselwirkungen treten in ternären Komplexen z. B. zwischen den entgegengesetzt geladenen Seitenketten von koordinierten Aminosäuren auf [3, 16].

(c) Die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen den koordinierten Liganden ist in wässriger Lösung nur schwer nachzuweisen, doch liegen erste Hinweise für eine solche Wechselwirkung in $M(ATP)(Bis-tris)^3-$ -Komplexen vor [6, 17].

(d) «Stacking» zwischen aromatischen Ringsystemen stellt eine weitere derartige Wechselwirkung dar. Sie tritt z. B. auf zwischen dem Indolsystem von Tryptophan und dem Purinteil von ATP^{4-} und wurde in mehreren $M(ATP)(Trp)^{3-}$ -Komplexen beobachtet [18, 19].

(e) Auch hydrophobe Wechselwirkungen z. B. zwischen der Isopropylgruppe von koordiniertem Leucinat [20] oder dem 'Alkylteil' von *d*-Biotin [21] und aromatischen Ringsystemen ebenfalls koordinierter Liganden wurden beschrieben.

Viele der erwähnten und in ternären Komplexen beobachteten intramolekularen Wechselwirkungen sind schwach, doch genügen sie zur Erzeugung eines gewissen Anteils einer bestimmten Komplexstruktur. Es ist zu vermuten, dass derartige Wechselwirkungen bei der in biologischen Systemen beobachteten Selektivität eine wichtige Rolle spielen.

Diese Arbeiten werden vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Autoreferat

Literatur

- 1 H. Sigel: *Chimia*, 21 (1967) 489.
- 2 H. Sigel: *Angew. Chem.*, 87 (1975) 391; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 14 (1975) 394.
- 3 H. Sigel in 'Coordination Chemistry – 20' edited by D. Banerjee and published by I.U.P.A.C. through Pergamon Press, Oxford and New York (1980), p. 27.
- 4 H. Sigel, B. E. Fischer and B. Priejs: *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4489.
- 5 H. Sigel: *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1411.
- 6 Abkürzungen: ATP^{4-} , Adenosin-5'-triphosphat; Bis-tris, 2-[Bis(2-hydroxyethyl)amino]-2(hydroxymethyl)-1,3-propanediol; Bpy, 2,2'-Bipyridyl; Dab, 1,2-Diaminobenzol; En, 1,2-Diaminoethan; Pyr, Brenzcatechinat (Dianion von 1,2-Dihydroxybenzol).

- 7 *B.E. Fischer and H. Sigel*: Inorg. Chem., 18 (1979) 425.
- 8 *H. Sigel*: Met. Ions Biol. Syst., 2 (1973) 63.
- 9 *H. Sigel, R. Griesser and B. Prijs*: Z. Naturforsch., 27b (1972) 353.
- 10 *H. Sigel*: J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 3209.
- 11 *H. Sigel and P. E. Amster*: J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 7390.
- 12 *H. Sigel, K. Wyss, B. E. Fischer and B. Prijs*: Inorg. Chem., 18 (1979) 1354.
- 13 *A. E. Martell*: Met. Ions Biol. Syst., 2 (1973) 207.
- 14 *R. W. Hay*: Met. Ions Biol. Syst., 5 (1976) 127.
- 15 *D. L. Leussing*: Met. Ions Biol. Syst., 5 (1976) 1.
- 16 *O. Yamauchi and A. Odani*: J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 391.
- 17 *K. H. Scheller, T. H. J. Abel, P. E. Polanyi, P. K. Wenk, B. E. Fischer and H. Sigel*: Eur. J. Biochem., 107 (1980) 455.
- 18 *H. Sigel and C. F. Naumann*: J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 730.
- 19 *P. R. Mitchell, B. Prijs and H. Sigel*: Helv. Chim. Acta, 62 (1979) 1723.
- 20 *B. E. Fischer and H. Sigel*: J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 2998.
- 21 *H. Sigel*: Experientia, 37 (1981), im Druck.

Basler Chemische Gesellschaft

21. Mai 1981

Prof. Dr. Ernest Wenkert, Department of Chemistry (D-006), University of California-San Diego, La Jolla, California 92037, USA

Novel, Zero-Valent Nickel-Mediated Organic Reactions

Felkin and coworkers have shown that the hydroxy group of an allyl alcohol can be replaced by hydrogen or an alkyl group on interaction of the alcohol with a Grignard reagent in the presence of a low-valent nickel-phosphine complex. The reaction had been studied mostly with the use of simple alkylmagnesium halides and minimally alkylated allyl alcohols and required further elaboration to become useful in organic synthesis.

1-Vinylcyclohexanol underwent the reaction with Grignard reagents derived from bromobenzene and 1-hexene, yielding preponderantly regioisomers containing a quaternary carbon site, but failed with vinylmagnesium bromide, giving only products of disproportionation of the intermediate π -allylnickel species. The magnesium salt of indole could be β -allylated or -dimethylallylated and the salt of skatole α -allylated. Similarly, the reaction between 3-methyl-2-butenol and the magnesium salt of cyclopentanone N-cyclohexylimine produced after hydrolysis mainly 2-(α,α -dimethylallyl)-cyclopentanone and some of the γ,γ -dimethylallyl isomer. 2-Cyclohexenol and phenylmagnesium bromide reacted with each other yielding 3-phenylcyclohexene, but 1,3-dimethyl-2-cyclohexenol failed to undergo the reaction leading instead to bis-(1,3-dimethyl-2-cyclohexenyl) [1].

An intramolecular reaction was illustrated by the conversion of magnesium 2(β -*o*-bromophenylethyl)-1-vinylcyclohexoxide into angularly vinylated hydrophenanthrene stereoisomers on exposure to magnesium. Finally, the reaction between 1-(α -methoxyvinyl)cyclohexanol, —a compound possessing both allyl alcohol and vinyl ether functionalities,—and phenylmagnesium bromide yielded 1-phenyl-1-(α -phenylvinyl)cyclohexane, the product of both a Felkin reaction and a novel transformation [1]. The latter process became part of an intensive investigation.

The reactions of methylmagnesium and phenylmagnesium bromides with enol ethers, mediated by bis(triphenylphosphine)nickel dichloride, in benzene solution lead efficiently to olefins. Replacement of the alkoxy group of aldehyde enol ethers takes place predominantly with retention of double bond configuration. Biaryls are the products of nickel[O]-induced reactions between phenylmagnesium bromide and aryl methyl ethers [2]. The reactions of alkenyl sulfides, thiophenols and aryl sulfides with methylmagnesium and arylmagnesium bromides, mediated

by the aforementioned nickel catalyst, in benzene solution produce olefins (with predominantly retention of configuration), toluenes and biaryls in medium to high yields [3].

Summarized by the author

Literature

- 1 *Wenkert, E. and Swindell, C. S.*: unpublished observations; *Swindell, C. S.*: Ph.D. dissertation (1979), Rice University, Houston, Texas 77001.
- 2 *Wenkert, E., Michelotti, E. L. and Swindell, C. S.*: J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 2246.
- 3 *Wenkert, E., Ferreira, T. W. and Michelotti, E. L.*: J. C. S. Chem. Comm., (1979) 637.

Nachtrag Chemie-Dissertationen Schweizer Hochschulen 1980

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Technisch-Chemisches Laboratorium

- Belevi Hasan*: Über die Produktverteilung mischungsmaskierter Reaktionen (*P. Rys**).
- Bergougnan Michel J. B.*: Methodik zur Untersuchung industrieller katalytischer Festbettreaktoren mittels dynamischer Experimente (*W. Richarz**). (ETH-Silber-Medaille)
- Beyrich Jürgen*: Untersuchung der Cobalt-Bromid-katalysierten Antioxidation von p-Chlortoluol (*W. Richarz**).
- Bindschedler Daniel*: Der Einfluss von Thioharnstoff auf die elektrolytische Kupferabscheidung (*N. Ibl**).
- Caprez Walter*: Über Kinetik und Mechanismus der katalytischen Aminierung aliphatischer Alkohole sowie deren Durchführung in verschiedenen Reaktortypen (*W. Richarz**).
- Carter Robert*: The deactivation behaviour of immobilized glucose-oxidase/catalase on hydrogen peroxide decomposing supports (*J. R. Bourne**).
- Egli Urs Max*: Optimale kurzfristige Produktionsplanung für absatzweise arbeitende Mehrprodukt- und Mehrzweckanlagen (*D. W. T. Rippin**).
- Fässler Christoph*: Elektrolytische Metallabscheidung in Strömungszellen mit parallelen Platten und deren verfahrenstechnischen Grundlagen (*N. Ibl**).
- Habegger Erich W.*: Kinetische Untersuchungen an Metallchlorid-Graphit-Einlagerungsverbindungen (*W. Richarz**).
- Jäckle Johann W.*: Spektroskopische und konformationelle Untersuchungen an Histidin- und Tryptophan-enthaltenden Peptiden (*P. L. Luisi**).
- Jäger Reinhard*: Kinetische Untersuchung der katalytischen Dehydrierung von Cyclohexanol an Zinkoxid in einem gradientlosen Reaktor (*G. Gut**).
- Joppich Markus*: Synthese und spektroskopische Untersuchungen von Polyethylenoxid- und Kohlenwasserstoffketten – flankierten Cooligopeptiden von Tryptophan und Glycin (*P. L. Luisi**).
- Klaus Alfred*: Cyclopalladierte Arylazonaphthaline (*P. Rys**).
- Kozicki Felix*: Selektivität mischungsmaskierten Reaktionen in Rührkesseln (*J. R. Bourne**).
- Peter Josef*: Über die enzymatische Hydrolyse von Lactose mittels trägergebundener β -Galactosidase: Immobilisierung des Enzyms und Anwendung in der Molkeverwertung (*J. R. Bourne**).
- Quiroga José*: Study of the Structural Isomerism of Some Aromatic Polyamides (*P. Pino**).
- Stählin Roland*: Über die Synthese und die biologische Abbaubarkeit von Stilbencarbonsäuren sowie die analytische Erfassung von Substrat und Abbauprodukten (*H. Zollinger**).
- Stephenson Stuart E.*: Biaxial extensional flow of polymer melts and its realization in a newly developed rheometer (*J. Meissner**). (ETH-Silber-Medaille)

* Dissertationsleiter

Angewandte Chemie / Ingenieurwesen

Rückstände von Pflanzen- und Vorratsschutzmitteln in Lebensmitteln in der Schweiz – Versuch einer Bestandaufnahme *



B. Zimmerli



R. Gerber

B. Marek

Bundesamt für Gesundheitswesen, Abteilung Lebensmittelkontrolle, CH-3001 Bern

Abstract

A review of the pesticide residue control in food in Switzerland and its results is presented. Reliability of results from residue analyses is discussed by means of results from collaborative tests by 8 experienced laboratories.

In 1978/79 about 8400 samples were analysed for pesticide residues by official laboratories. Residues were identified in ca. 50% of the samples. Ca. 8% of the samples did not meet requirements set by law and were therefore contested.

Considering food consumption habits, the results indicate that the population is predominantly exposed to fungicide residues. An estimate showed that a consumer would have reached the ADI of ethylene-bis-dithiocarbamates (incl. Thiram) on an average during the last 6 years, had he eaten 120 g of lettuce daily. According to household statistics the mean daily consumption of lettuce amounts to a maximum of 39 g per person on a yearly basis. The results also indicate that the mean daily intake of hexachlorobenzene through food seems to be less than 5 µg per person.

On the whole, pesticide residues in food do not present any problems, except for hexachlorobenzene in milk in certain local areas of the country.

Résumé

Un compte rendu des résultats obtenus en Suisse dans le contrôle des denrées alimentaires est présenté en considérant particulièrement les résidus de produits auxiliaires de protection des plantes et des denrées emmagasinées. La fiabilité des résultats d'analyses de résidus est discutée sur la base de valeurs provenant d'analyses comparatives effectuées dans 8 laboratoires expérimentés dans ce domaine.

Au cours des années 1978/79, 8400 échantillons en chiffre rond ont été examinés par les laboratoires cantonaux en ce qui con-

cerne la teneur en résidus de produits auxiliaires de protections des plantes et des denrées emmagasinées. De tels résidus ont été identifiés dans 50% environ des échantillons, alors que 8% environ de ces derniers, en répondant pas aux exigences de la législation sur les denrées alimentaires, ont fait l'objet de contestation par les organes de contrôle.

En tenant compte des habitudes alimentaires, on peut conclure sur la base des résultats d'analyses que la population est surtout exposée aux fongicides. Une évaluation relative aux dithiocarbamates ingérés avec les salades vertes indique qu'en cours des 6 dernières années, la dose journalière acceptable (DJA) pour les éthylène bis(dithiocarbamates) (y compris le thiorame) aurait, en moyenne, été atteinte si le consommateur avait mangé 120 g de salade verte par jour. Des sondages statistiques qui ont été faits dans les ménages ont révélé sur la base de la moyenne annuelle, une consommation journalière maximale de 39 g de salade par personne. Les résultats d'analyses de diverses denrées laissent supposer que l'ingestion journalière moyenne d'hexachlorobenzène par voie alimentaire est inférieure à 5 µg par personne.

Dans l'ensemble on peut conclure que les résidus de produits auxiliaires de protection des plantes et des denrées emmagasinées ne posent pas de problème, à l'exception, dans certaines régions du pays de l'hexachlorobenzène dans le lait, cette exception n'ayant toutefois pas de poids sur le plan national.

1. Einleitung

Die Lebensmittelkontrolle in der Schweiz basiert auf dem «Bundesgesetz betreffend den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen» aus dem Jahre 1905, in welchem der Bundesrat beauftragt wurde, die nötigen Vorschriften zum Schutze der Gesundheit und zur Verhütung von Täuschungen im Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen zu erlassen [1]. Bis zu diesem Zeitpunkt war nur die Fleisch-

* Auszugsweise publiziert in Lebensmittelchem. gerichtl. Chem. 35 (1981) 32.

Kontrolle durch bundesrätliche Verordnungen geregelt. Die Kontrolle der übrigen Lebensmittel basierte auf kantonalen Gesetzgebungen.

Die Ausführung der Bestimmungen des Lebensmittelgesetzes von 1905 geschieht durch die Kantone, unter der Aufsicht und mit der finanziellen Unterstützung des Bundes. Die Kontrolle der Einfuhren an der Landesgrenze obliegt dem Bunde. In Abb. 1 sind die Organisation der Lebensmittelkontrolle und die Zuständigkeiten der verschiedenen beteiligten Behörden schematisch dargestellt.

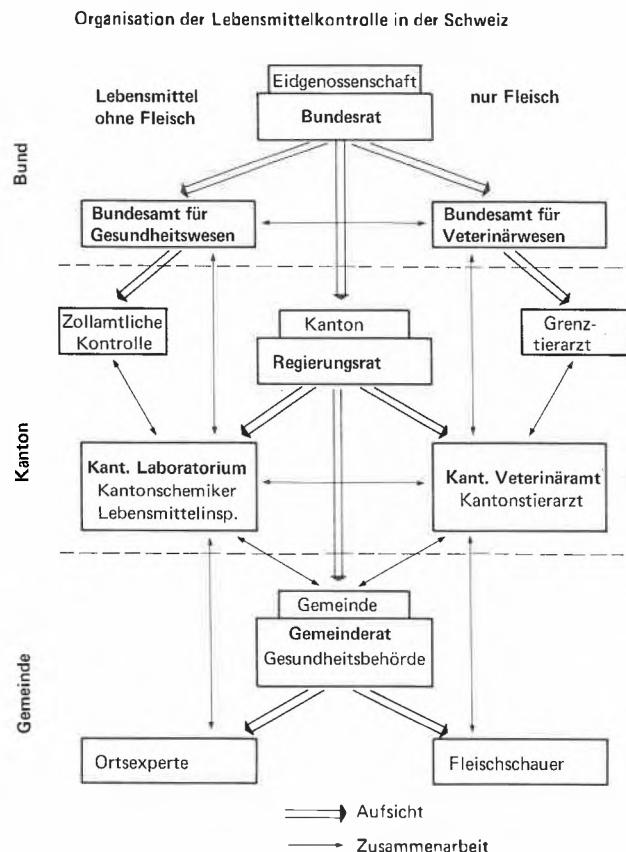


Abb. 1: Organisation der Lebensmittelkontrolle in der Schweiz [nach Darstellung von H. Strauss, Swiss Food 1 (1979) 9].

Der Vollzug in einem Kanton wird durch die hierfür zuständige kantonale Behörde ausgeübt. Dieser unterstellt sind der Kantonschemiker und die kantonalen Lebensmittelinspektoren. In den Gemeinden wird die Kontrolle durch Ortsexperten und Fleischschauer besorgt. Die Kontrolle an der Grenze erfolgt durch die Zollorgane. Von diesen erhobene Proben werden zur Untersuchung an den zuständigen Kantonschemiker weitergeleitet. Dieser trifft die gleichen Massnahmen wie für Waren, die aus seinem Kontrollgebiet stammen.

Der Abteilung Lebensmittelkontrolle am Bundesamt für Gesundheitswesen, die 44 Personen umfasst, obliegt die Sammlung und Überprüfung der Resultate

wissenschaftlicher Forschung auf dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und die Ergänzung dieser Ergebnisse durch eigene Arbeiten. Ebenso die Besorgung der für die Ausführung des Gesetzes notwendigen experimentellen und administrativen Vorarbeiten, die Bewilligung spezieller Lebensmittel, ferner die Erstellung von Gutachten und Berichten zuhanden der Bundesbehörde und schliesslich die Herausgabe des Schweizerischen Lebensmittelbuches, die Vorbereitung der zu erlassenden Verordnungen sowie weitere ihr durch die Bundesbehörde zugewiesene Arbeiten.

Zur Zeit dienen 19 kantonale Laboratorien der polizeilichen und experimentellen Durchführung der Lebensmittelkontrolle. Für diesen Zweck steht ihnen ein Personalbestand von total rund 440 Personen, nämlich ca. 110 Akademikern und HTL-Absolventen, ca. 170 Laboranten, ca. 60 Lebensmittelinspektoren, ca. 60 Verwaltungsangestellten und ca. 35 Lehrlingen zur Verfügung.

Die jährlichen Kosten der Lebensmittelkontrolle pro Einwohner betragen 1968 Fr. 1.25 und 1978 Fr. 3.85. Unter Berücksichtigung des Indexanstieges der Konsumentenpreise in dieser Zeit ergibt sich real die ansehnliche Kostensteigerung von rund 100%. Die finanzielle Unterstützung der Kantone durch den Bund belief sich 1978 auf rund 0,6 Mio Fr., was etwa 2,6% der Nettokosten der Kantone entsprach.

2. Kontrolle der Pflanzen- und Vorratsschutzmittelrückstände

2.1 Entwicklung der Kontrolle

Mitte der 50er Jahre begannen sich einzelne Laboratorien mit dem Nachweis und der Bestimmung von insektiziden Pflanzenschutzmittelrückständen, wie von DDT, Dieldrin, Lindan, Parathion, vor allem in Früchten und Gemüsen, zu befassen [2,3]. Das damalige städtische Laboratorium Zürich untersuchte z. B. in der Zeit von 1956 bis 1960, vorwiegend mittels biologischer Methoden, total rund 700 Proben. In 27% dieser Proben konnten Insektizidrückstände nachgewiesen werden [4].

Die gesetzlichen Grundlagen zur Festsetzung von Höchstkonzentrationen für Rückstände von Pflanzen- und Vorratsschutzmitteln, die gegenwärtig revidiert werden, wurden erst 1969 durch die Aufnahme entsprechender Artikel in die Lebensmittelverordnung geschaffen; die Vorarbeiten gehen jedoch zurück auf das Jahr 1965. Anfang 1968 wurde Schweizerkäse von den USA und Kanada wegen überhöhter Rückstände insbesondere an techn. Hexachlorcyclohexan (HCH) und Dieldrin zurückgewiesen. Kontaminationsquellen waren vor allem die Fliegenbekämpfung in Viehställen mit HCH-haltigen Weissmitteln, die Behandlung von Scheunen mit dieldrinhaltigen Holzschutzmitteln sowie die Verwendung von Aldrin in Zuckerrübenkulturen. Gegenwärtig werden, vor allem von 5 grösseren Laboratorien – im Sinne von Regionallaboratorien – regel-

Tabelle 1: Resultate von Ringversuchen mit Organochlorpestiziden (Angaben in $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Substrat	Pestizid	Bezeichnung der Laboratorien								μ	\bar{x}	$\bar{x} \cdot 100/\mu$ (%)	s	VK(%)		
		1	2	3	4	5	6	7	8							
Sonnenblumenöl	HCB	38	22	30	38	50	29	28	30	39	33	[8]	84,6	8,6	26,1	
	α -HCH	23	20	25	26	25	22	24	23	22	24	[8]	109,1	1,9	7,9	
	β -HCH	215	168	203	192	180	168	200	177	216	188	[8]	87,0	17,3	9,2	
	γ -HCH	88	72	94	91	95	83	73	82	96	85	[8]	88,5	8,9	10,5	
	p,p'-DDE	97	87	97	107	100	108	94	94	113	98	[8]	86,7	7,0	7,1	
	p,p'-DDT	437	365	430	405	425	395	394	395	446	406	[8]	91,0	23,8	5,9	
	Dieldrin	104	102	105	105	95	90	89	92	112	98	[8]	87,5	7,0	7,1	
Kindernährmittel auf Milchbasis ¹	HCB	4,9	5,0	4,8	3,5	5,0	*	4,0	6,0				4,7	[7]	0,8	17,0
	Gesamt-HCH	9,7	10,0	13,9	8,3	8,5		8,3	15,0				10,5	[7]	2,8	26,7
	p,p'-DDE	10,3	11,8	10,7	6,9	11,9		10,0	11,0				10,2	[7]	1,6	15,7
	p,p'-DDT	10,0	8,3	13,5	5,6	8,0		11,1	9,0				9,4	[7]	2,5	26,6
	Dieldrin	13,0	13,6	12,7	9,5	10,0		5,1	12,0				10,8	[7]	3,0	27,8
Kindernährmittel Nasskonserven ²	HCB	0,4	1,8	1,5	1,2	<1	*	1,5	1,0				1,2	[6]	0,5	41,7
	Gesamt-HCH	0,6	3,7	2,6	1,0	-		0,7	1,0				1,6	[6]	1,3	81,3
	p,p'-DDE	0,9	1,1	1,5	1,4	1,0		0,5	1,0				1,1	[7]	0,3	27,3
	p,p'-DDT	<0,1	<0,1	<2	<2	-		0,4	1,0				<2			
	Dieldrin	0,3	0,2	<0,5	0,6	-		0,6	<0,5				<1			

 μ Theoretischer Gehalt \bar{x} Mittelwert der Resultate der Laboratorien; in Klammern Anzahl Laboratorien

s Standardabweichung

VK Variationskoeffizient ($s \cdot 100/\bar{x}$)

* Betreffendes Laboratorium nahm nicht am Versuch teil

- Keine Angaben erhalten

¹ Resultate beziehen sich auf essfertige Zubereitung (Verdünnungsfaktor 7,9)² Rindfleisch, Tomaten, Teigwaren

Tabelle 2: Untersuchte Lebensmittelkategorien und deren Gewichtsanteil am Konsum

Lebensmittel	Mittlerer Gewichtsanteil am Konsum 1978 ¹ (%)	Anteil an der Gesamtprobenzahl (%)	
		1969/70	1978/79
Milch, Milchprodukte (ohne Butter)	32,9	61,2	12,2
Cerealien ²	13,0	4,3	3,9
Obst (ohne Südfrüchte)	12,7	9,8	26,4
Südfrüchte	7,7	0,8	2,6
Salate	3,1	5,4	24,2
Kartoffeln	7,8	0,2	3,5
Gemüse (ohne Salate und Kartoffeln)	11,4	11,1	11,2
Öle, Fette, Butter	3,4	2,1	2,5
Eier/Eikonserven	2,0	1,4	2,0
Kindernährmittel		2,9	3,3
übrige Lebensmittel (ohne Fleisch und Getränke)	6,0	0,8	8,2

¹ Ohne Fleisch, Wurstwaren und Getränke nach [9] (mittlere tägliche Verzehrmenge pro Person 858 g).² Daraus hergestellte Produkte inbegriffen.

mässig und von etwa 5 kleineren Laboratorien gelegentlich, Bestimmungen von Pflanzen- und Vorratsschutzmitteln in Lebensmitteln durchgeführt. Im Mittel untersuchen sie diesbezüglich seit 1969 total rund 4200 Proben pro Jahr, was grössenordnungsmässig mit der jährlich in der Bundesrepublik Deutschland pro Einwohner untersuchten Anzahl Proben vergleichbar ist [16]. Im Jahre 1978 entsprach dies rund 2,3% der Anzahl der von den Laboratorien insgesamt untersuchten Lebensmittelproben (inkl. Milch und Wasser).

2.2 Zuverlässigkeit der Analysenresultate

Bei der Bestimmung von Spuren von Pflanzen- und

Vorratsschutzmitteln in Lebensmitteln kann die Zuverlässigkeit der Resultate durch verschiedene Faktoren beeinträchtigt werden [17]. Besondere Bedeutung erlangen die verschiedenen Störmöglichkeiten bei der Bestimmung der Organochlorpestizide.

Für die Zwecke der Lebensmittelkontrolle muss allgemein sichergestellt sein, dass die Laboratorien «richtige» Analysenresultate liefern. Von Zeit zu Zeit müssen daher Ringversuche durchgeführt werden. In Tabelle 1 sind die Resultate von drei im Jahre 1973 durchgeführten Ringversuchen zusammengestellt [5]. Es wurden dabei nur die Resultate derjenigen Laboratorien (6 amtliche, 2 industrielle) aufgeführt, die eine

mindestens 3jährige Praxis in der Analytik der Organochlorpestizide besaßen, denn es zeigte sich bereits früher, dass in der Spurenanalytik Erfahrung, Arbeitsweise und Detailkenntnisse des Personals von grösserer Bedeutung für die Zuverlässigkeit der Resultate sein können als die verwendete Methode, sofern diese keine systematischen Fehler aufweist und befriedigende Wiederfindungsraten (>80%) gibt (vgl. dazu auch [24]). – Auch die Zusammenstellung von *Thompson* und *Mann* (zitiert nach [18]) über die bei Ringversuchen festgestellte Abnahme des Variationskoeffizienten von 36% auf 14% innerhalb einer 4-Jahres-Periode lässt sich in diesem Sinne interpretieren. – Die anzuwendende Methodik war daher den beteiligten Laboratorien freigestellt worden. Das Ziel der Studie war nicht die statistisch korrekte Ermittlung von Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen einer bestimmten Methode [6], sondern die Überprüfung der Leistungen der beteiligten Laboratorien.

Die Ergebnisse mit Sonnenblumenöl, dem bestimmte Mengen Organochlorpestizide zugesetzt worden waren, zeigen, dass die aus den Daten der 8 Laboratorien berechneten Gehaltsmittelwerte im Mittel nur um rund 10% unterhalb der theoretischen Gehalte liegen. Die Variationskoeffizienten betragen je nach Pestizid rund 6% bis 26%, mehrheitlich jedoch weniger als 10%. In ähnlichen Studien [7, 8, 18] ergaben sich für vergleichbare Konzentrationsbereiche teilweise eher höhere Variationskoeffizienten.

Im Falle des Kindernährmittels auf Milchbasis ergaben sich Variationskoeffizienten von rund 16% bis 28%; in Anbetracht der gegenüber dem Sonnenblumenöl ca. 10mal kleineren Gehalte ein noch durchaus annehmbares Ergebnis. Wie allerdings die Resultate mit der Nasskonserve zeigen, welche Organochlorpestizide im Bereich der Erfassungsgrenze enthielt, ist unter solchen Umständen mit Variationskoeffizienten bis fast 100% zu rechnen. Diese Gegebenheiten müssen bei einer allfälligen Beanstandung eines Lebensmittels durch die Kontrollorgane berücksichtigt werden.

2.3 Untersuchte Lebensmittelkategorien und deren Anteil am Konsum

Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung der 1969/70 und 1978/79 untersuchten Lebensmittelkategorien und deren durchschnittlichen gewichtsmässigen Anteil am Konsum der Bevölkerung, wie er sich aus Haushaltserhebungen zwecks Ermittlung des Konsumtenpreisindex [9] ergibt. Fleisch und Fleischwaren sowie Getränke wurden nicht miteinbezogen. Fleisch und Fleischwaren werden in der Regel nicht von den kantonalen Laboratorien, sondern von den entsprechenden Organen des Veterinärwesens kontrolliert (vgl. Abb. 1).

Es ist ersichtlich, dass in den Jahren 1969/70, unter dem Eindruck der zuvor erwähnten Ereignisse, rund 60% der Untersuchungskapazität für die Grundnahrungsmittel Milch und Milchprodukte eingesetzt wur-

den, was auch vom Anteil am Verzehr her gerechtfertigt scheint. Die von der Toxikologie her gesehen kritischste Substanz war dabei Dieldrin, dessen ADI-Wert* nur 6 µg pro Mensch und Tag beträgt [10]. Da sich in der Zeit zwischen 1969 und 1978 die Rückstandssituation in der Milch erheblich verbesserte (vgl. Abb. 2), wurden 1978/79 nur noch rund 12% der Untersuchungskapazität zur Kontrolle dieser Lebensmittelkategorie eingesetzt.

Gehörten 1969/70 nur rund 27% aller untersuchter Proben zu den Lebensmittelkategorien Obst** und Gemüse, so waren es 1978/79 rund 70%, was auch eher dem Anteil am Konsum entspricht. In dieser Zeit erhöhte sich vor allem der Anteil an Salatproben von rund 5% auf ca. 25%. Dies hauptsächlich wegen der relativ häufigen Überschreitungen der Höchstwerte für Dithiocarbamate. Denn obwohl der Anteil von Salat am Verzehr nur ca. 3% ausmacht, ist zu berücksichtigen, dass die Rückstände von Dithiocarbamaten relativ hoch, die ADI-Werte dieser Substanzen jedoch relativ niedrig sind. Der gegenüber dem Verzehr überproportionale Anteil untersuchter Salatproben ist deshalb begründet.

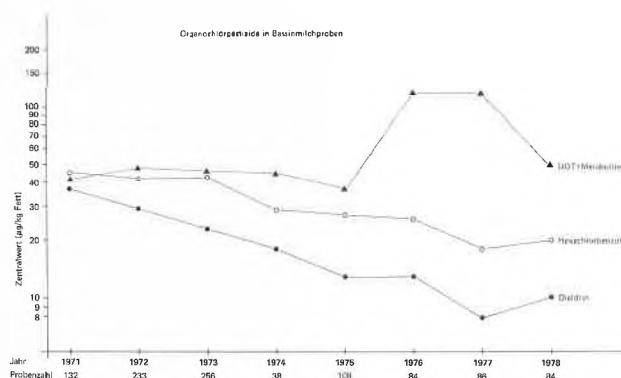


Abb. 2: Organochlorpestizide in gesamt-schweizerischer Basismilch 1971-1978.

Abb. 2 zeigt die Resultate der in den Jahren 1971 bis 1978 gesamt-schweizerisch untersuchten Mischmilchproben (Bassins, Tanks). Aufgetragen wurde der jeweilige Zentralwert bezogen auf Milchfett. Es ist ersichtlich, dass die Gehalte an HCB und Dieldrin in dieser Zeit deutlich abgenommen haben; Dieldrin um rund einen Faktor 3, HCB etwas weniger stark. Die Gehalte an DDT und seinen Metaboliten hingegen scheinen in dieser Zeit eher konstant geblieben zu sein. Da die Verwendung von DDT in der schweizerischen Landwirtschaft seit etlichen Jahren verboten ist, dürfte die ungefähre Konstanz der DDT-Gehalte in der Milch seit 1971 durch DDT-Rückstände in den importierten Futtermitteln bedingt sein.

* Höchst zulässige Tagesdosis; im folgenden stets für einen 60 kg schweren Menschen angegeben.

** Der Begriff Obst umfasst im folgenden: Kern-, Stein- und Beerenobst, Zitrusfrüchte und andere exotische Früchte.

2.4 Lebensmittelkategorien und Beanstandungen

Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die in den Jahren 1978/79 total untersuchten Lebensmittelproben und die zugehörige Anzahl der Beanstandungen. Zwischen importierten und einheimischen Lebensmitteln wurde aus den nachstehenden Gründen nicht unterschieden: 1. Die geschätzte Nettoselbstversorgung des Landes beträgt rund 55 % des Joulebedarfs [19]. 2. Der Anteil an importiertem Obst (inkl. Südfrüchte, ohne Konserven) bzw. Gemüse (ohne Kartoffeln und Konserven) an der jährlich konsumierten Menge beträgt schätzungsweise 67 % (ohne Südfrüchte ca. 24 %) bzw. 34 % [11]. Vom Total der 1978/79 untersuchten Proben mussten 8,2 % beanstandet werden. Dabei ist darauf hinzuweisen, dass Beanstandungen oft nicht nur beim Überschreiten der gesetzlichen Normen ausgesprochen werden, sondern auch dann, wenn ein Wirkstoff nachgewiesen wird, für dessen Rückstände in der Schweiz noch keine Höchstkonzentration für das betreffende Lebensmittel festgelegt ist.

Tabelle 3: Übersicht über den Anteil der beanstandeten Proben am Total der untersuchten Proben (1978/79)

Lebensmittel	Anzahl untersuchter Proben	Beanstandungen Anzahl	(%)
Milch	320	1	0,3
Milch ¹	244	79	32,4
Käse	461	19	4,1
Cerealien ²	331	19	5,7
Obst (ohne Südfrüchte)	2221	74	3,3
Südfrüchte	222	30	13,5
Salate	2032	333	16,4
Kartoffeln	298	9	3,0
Gemüse (ohne Salate und Kartoffeln)	938	51	5,4
Öle, Fette, Butter	210	40	19,0
Eier/Eikonserven	164	7	4,3
Kindernährmittel	274	4	1,5
übrige Lebensmittel (ohne Fleisch und Getränke)	693	26	3,8
Total	8408	692	8,2

¹ Aus mit HCB kontaminierten Gebieten, gezielt kontrolliert

² Daraus hergestellte Produkte inbegriffen

In etwa der Hälfte aller untersuchten Lebensmittelproben liessen sich Pflanzen- bzw. Vorratsschutzmittelrückstände nachweisen. Die grössten Beanstandungsquoten ergaben sich bei Milch, die aus mit HCB kontaminierten Gegenden stammte, bei Ölen und Fetten sowie bei Salaten. Die Beanstandungsquote von 16,4 % bei den Salaten war, wie bereits erwähnt, vor allem bedingt durch überhöhte Rückstände von Dithiocarbamaten (z. T. auch von Quinotozen) sowie von Fungiziden vom Phthalimidtyp, die allerdings toxikologisch weniger bedenklich sind. Die relativ häufigen Beanstandungen in der Gruppe Öle und Fette ergaben sich überwiegend infolge von Lindan- und Malathionrückständen, vor allem in Weizenkeimölen. Die Beanstandungsgründe

bei Südfrüchten waren vorwiegend entweder Überschreitungen der Höchstkonzentration für Methidathion (0,2 mg/kg) oder das Vorhandensein von Ethion, wofür es zur Zeit keine Höchstkonzentration gibt.

Wird im Falle Hexachlorbenzol (HCB) von Überschreitungen der gegenwärtig geltenden gesetzlichen Norm (0,3 mg/kg Fett) in gewissen Gegenden der Schweiz abgesehen, deren Beitrag gesamtschweizerisch nicht ins Gewicht fällt, so betrug die Beanstandungsquote bei Milch nur 0,3 %. Die 4,1 % Beanstandungen bei Käse waren vor allem bedingt durch gelegentliche Überschreitungen der Normen für Organochlorpestizide, insbesondere Hexachlorcyclohexanisomere.

Eine sehr geringe Beanstandungsquote von 1,5 % ergab sich bei den Kindernährmitteln. Dies ist sicherlich z. T. auch auf die Anstrengungen der Kindernährmittelfabrikanten zurückzuführen, die sich bemühen, Rohstoffe mit möglichst kleinen Rückstandsgehalten zu verarbeiten. Es soll jedoch an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass Untersuchungsergebnisse von Kindernährmitteln bezüglich Cadmium [25,26] vorliegen, die zu Bedenken Anlass geben können.

Obst und Gemüse zusammen tragen 42,7 % zum mittleren täglichen Verzehr bei (Tabelle 2). In schätzungsweise 60 % aller untersuchter Obst- und Gemüseproben liessen sich Rückstände von Pflanzenschutzmitteln, vor allem von Fungiziden, nachweisen. Aus den Daten in Tabelle 3 berechnet sich für diese Lebensmittel eine totale Beanstandungsquote von 8,7 %. Für jede Kategorie allein ergibt sich: Obst (inkl. Südfrüchte) 4,3 % und Gemüse (inkl. Kartoffeln und Salate) 12,0 %.

2.5 Als Rückstände nachgewiesene Pflanzen- und Vorratsschutzmittel

Tabelle 4 gibt eine Zusammenstellung über die zur Zeit in den aufgeführten Lebensmittelkategorien vorwiegend bestimmten Wirkstoffe bzw. Wirkstoffgruppen. Mit Ausnahme der Kartoffeln, der Südfrüchte und teilweise auch der Salate werden die betreffenden Lebensmittel auf Organochlorpestizide, und mehrheitlich auch auf polychlorierte Biphenyle und gewisse Phosphorsäureesterinsektizide (ausgenommen Milch und Milchprodukte) hin untersucht. Bestimmungen von Fungiziden werden nur in den Gruppen Obst und Gemüse sowie Südfrüchte vorgenommen. In schätzungsweise der Hälfte der untersuchten Proben liessen sich Rückstände von Pflanzen- bzw. Vorratsschutzmitteln feststellen. Es handelte sich dabei um total rund 50 verschiedene Wirkstoffe oder Metaboliten.

In Tabelle 5 wird der Versuch unternommen, Angaben über die Häufigkeit des Vorkommens einzelner Wirkstoffe, bezogen auf die in Tabelle 4 aufgeführten Lebensmittelkategorien, zu machen. Da die Laboratorien ihre Untersuchungsergebnisse in der Regel nicht im Detail veröffentlichen, wurden diese Angaben nachträglich, aufgrund der Angaben der jeweiligen Analytiker, ermittelt. Die je nach Wirkstoff unterschiedlichen Erfassungsgrenzen wurden dabei nicht berücksichtigt.

Tabelle 4: Übersicht über die in einigen Lebensmittelkategorien vorwiegend bestimmten Pflanzen- und Vorratsschutzmittel

Lebensmittelkategorie	Wirkstoffe bzw. Wirkstoffgruppen routinemässig	gelegentlich
Milch, Milchprodukte	Organochlorpestizide ¹ Polychlorierte Biphenyle	
Cerealien (inkl. Produkte)	Organochlorpestizide ¹ Polychlorierte Biphenyle Phosphorsäureester	Bromid
Obst und Gemüse (ohne Salate, Kartoffeln und Südfrüchte)	Organochlorpestizide ¹ Phosphorsäureester Dithiocarbamate Chlorhaltige Fungizide ³ Phthalimide ⁴	Carbendazim ² Bromid (in Trockenprodukten)
Salate	Dithiocarbamate Chlorhaltige Fungizide ³ Carbendazim ²	Phosphorsäureester Organochlorpestizide ¹ Bromid (in Treibhaussalaten)
Südfrüchte	Thiabendazol Biphenyl, o-Phenylphenol	Phosphorsäureester Carbendazim ²
Kartoffeln	Propham, Chlorpropham	
Öle/Fette	Organochlorpestizide ¹	Phosphorsäureester Polychlorierte Biphenyle
Kindernährmittel	Organochlorpestizide ¹ Polychlorierte Biphenyle Phosphorsäureester	

¹ HCB, HCH-Isomere, Aldrin/Dieldrin, Heptachlor/Heptachlorepoxyd, Endrin, DDT und Metaboliten, z. T. Endosulfan, Dicofol

² Carbendazim, Thiophanat-methyl, Benomyl

³ Quintozen (inkl. Pentachloranilin), Dichlofluamid, Chlorothalonil, Vinclozolin, Iprodion, z. T. Dicloran

⁴ Captan, Captafol, Folpet

Tabelle 5: Vorkommen gewisser Pflanzen- und Vorratsschutzmittelrückstände in Lebensmitteln¹

Wirkstoff bzw. Metabolit	Vorkommen ²	Wirkstoff bzw. Metabolit	Vorkommen ²	Wirkstoff bzw. Metabolit	Vorkommen ²
Organochlorpestizide ³	++++	Fenitrothion	+	Dichlofluamid	+++
Dicofol	++	Fenthion	+	Dithiocarbamate	++++
Endosulfan	++	Malathion	++	Folpet	+++
Polychlorierte Biphenyle	++	Methidathion	++	Iprodion	++
		Mevinphos	+	Pentachloranilin	+++
		Parathion	++	Quintozen	+++
Azephat	(+)	Parathion-methyl	++	Thiabendazol	++
Azinphos-methyl	+	Phosalon	++	Vinclozolin	+++
Azinphos-äthyl	+	Pirimiphos-methyl	+		
Amidithion	+	Pyrazophos	+	Chlorpropham	++
Bromofos	+	Tetrachlorvinphos	+	Propham	++
Carbophenothion	(+)	Trichloronat	+		
Chlorfenvinphos	+			Bromid	++
Chlorpyrifos	++	Captan	++		
Diazinon	++	Captafol	++		
Dichlofenthion	(+)	Carbendazim ⁵	+++		
Dichlorvos	+	Chlorothalonil	+		
Dimethoat ⁴	++	Dicloran	+		
Ethion	++				
Fenchlorphos	+				

¹ bezüglich untersuchten Lebensmittelkategorien vgl. Tabelle 4

² ++++ sehr häufig, +++ häufig, ++ gelegentlich, + selten, (+) nur von einem einzigen Laboratorium selten gefunden

³ vgl. Fussnote 1 in Tabelle 4

⁴ inkl. Omethoat

⁵ vgl. Fussnote 2 in Tabelle 4

Mehreren Wirkstoffen, wie z. B. Vinclozolin, Captan, Thiabendazol, müsste eine grössere Häufigkeit zugeschrieben werden, wenn die Erfassungsgrenzen ebenso tief liegen würden wie bei den Organochlorpestiziden.

Auch sind im Mittel gewisse Wirkstoffe in den aufgeführten Lebensmittelkategorien als eher selten (+) bzw. häufig (+++) vorkommend bezeichnet, wie z. B. Pyrazophos bzw. Quintozen, obwohl diese in impor-

tierten Erdbeeren bzw. Salaten als sehr häufig (++++) vorkommend bezeichnet werden müssten.

In einigen Laboratorien werden bis zu 50 einzelne Phosphorsäureesterinsektizide analytisch erfasst. Wirklich in Proben nachweisbar (0,1–1 mg/kg) waren jedoch vorwiegend die in Tabelle 5 aufgeführten. Andererseits muss darauf hingewiesen werden, dass eine Reihe von Wirkstoffen bzw. Wirkstoffgruppen, wie Pyrethroide, insektizide Carbamate, zinnorganische Verbindungen, Stoffe aus der Nitrophenolgruppe (Binapacryl, Dinoseb etc.), Dithianon und auch gewisse Metaboliten von Phosphorsäureesterinsektiziden, zur Zeit aus analytischen und zeitlichen Gründen in der Regel nicht in die allgemeine Kontrolle miteinbezogen werden. Das gleiche gilt für Rückstände von Herbiziden, bei welchen auch den allfällig vorliegenden Konjugaten Beachtung geschenkt werden müsste, sowie für Wirkstoffe, die erst seit relativ kurzer Zeit Verwendung finden, wie z. B. Fenarimol, Triadimefon, Metalaxyl oder Imazalil. Allen diesen Gegebenheiten ist Rechnung zu tragen, wenn anhand der Tabelle 5 die Rückstandssituation einzelner Wirkstoffe beurteilt werden soll.

Werden allgemein als vernünftig zu bezeichnende Erfassungsgrenzen angenommen und der Anteil einzelner Lebensmittelkategorien am Verzehr berücksichtigt, so deuten die in Tabelle 5 enthaltenen Angaben darauf hin, dass die Belastung der Bevölkerung mit fungiziden Wirkstoffen am grössten sein dürfte. Von den aufgeführten Fungiziden besitzen gewisse Dithiocarbamate bzw. Quintozen die tiefsten ADI-Werte: 0,3 bzw. 0,42 mg/Mensch [10].

Von den aufgelisteten Phosphorsäureesterinsektiziden weisen Parathion-methyl und Chlorpyrifos mit je 60 µg/Mensch, abgesehen von Carbophenothion und Omeoat mit je 30 µg/Mensch [22], die kleinsten ADI-Werte auf [10]. Nur Parathion-methyl und Chlorpyrifos wurden gelegentlich (++) als Rückstände gefunden. In den USA fanden sich jedoch in 16,1% der untersuchten Urinproben der Durchschnittsbevölkerung (totale Probezahl ca. 417) ein Metabolit von Chlorpyrifos, 3,5,6-Trichlor-2-pyridinol, und nur in 1,7% der

Proben ein Metabolit (p-Nitrophenol) von Parathion bzw. Parathion-methyl [23].

3. Abschätzung der Belastung der Bevölkerung mit Hexachlorbenzol (HCB) und Dithiocarbamaten

3.1 Dithiocarbamate auf Salaten

Wie die Situation bezüglich Rückständen von Dithiocarbamaten auf Blattsalaten zu beurteilen ist, geht aus Tabelle 6 hervor. Die aufgeführten Daten stammen aus dem kantonalen Laboratorium Genf. Untersucht wurden einheimische und importierte Freiland- und Treibhaussalate, vorwiegend Kopfsalat. Mehrheitlich wurden Treibhaussalate untersucht, die in der Regel eher höhere Rückstände aufweisen als Freilandsalate. Es ist ersichtlich, dass in den letzten 6 Jahren im Mittel (gewogen) 17,4% der untersuchten Proben nicht den gesetzlichen Anforderungen entsprachen. Durch Zugrundelegung von angenommenen mittleren Gehaltszahlen, im Sinne von Maximalwerten, pro aufgeführten Konzentrationsbereich berechneten wir den mittleren Dithiocarbamatgehalt der untersuchten Salatproben. Es ergeben sich für die letzten 6 Jahre Werte von 1,6 bis 3,7 mg/kg bzw. im gewogenen Durchschnitt 2,5 mg/kg. Wird angenommen, dass es sich stets um die toxikologisch bedenklicheren Äthylenbisdithiocarbamate bzw. Thiram-Rückstände handelte, so ergibt sich, dass der entsprechende ADI-Wert von 0,3 mg/Mensch [10] dann im Jahresmittel erreicht worden wäre, wenn der Konsument täglich 120 g Blattsalat verzehrt hätte. Aus statistischen Erhebungen in Haushaltungen zwecks Ermittlung des Indexes der Konsumentenpreise geht hervor, dass der tägliche Verzehr an Salat (inkl. Gurken) pro Person im Jahresmittel minimal 18,5 g und maximal 39,3 g beträgt [9]. Wird von der total importierten und der im Inland produzierten Blattsalatmenge ausgegangen, die 1979 schätzungsweise $6,2 \cdot 10^7$ kg (davon ca. 36% Importe) betrug [11], ergibt sich ein Mittelwert von 27 g pro Person und Tag. Der Anteil an Kopf- und Endiviensalat beträgt dabei ca. 85%.

Durch die Zubereitung der Salate kann mit einer Ver-

Tabelle 6: Dithiocarbamate in Blattsalaten¹

Jahr	Anzahl untersuchte Proben	Überschreitungen der Höchstkonzentration	Konzentrationsbereich in mg/kg ² n. n. ³	Konzentrationsbereich in mg/kg ²			Mittelwert ⁴ (mg/kg)
				≤ 3	3,1–10	> 10	
1974	111	15,3%	76,6%	8,1%	12,6%	2,7%	1,7
1975	91	9,9%	78,0%	12,1%	5,5%	4,4%	1,6
1976	164	11,0%	70,1%	18,9%	6,1%	4,9%	1,9
1977	344	26,8%	46,5%	26,7%	16,9%	9,9%	3,7
1978	328	19,5%	53,7%	26,8%	15,5%	4,0%	2,4
1979	354	11,8%	65,5%	22,7%	5,9%	5,9%	2,2
Mit der Probenzahl gewogene Mittelwerte		17,4%	60,3%	22,3%	11,4%	6,0%	2,5

¹ Nach Angaben des Kantonalen Laboratoriums Genf (Jahresbericht 1979)

² Angegeben als Zineb

³ n. n.: Nicht nachweisbar

⁴ Mit folgenden Annahmen berechnet: n. n.: 0,2 mg/kg; ≤ 3 mg/kg: 2 mg/kg; 3,1–10 mg/kg: 6,5 mg/kg; > 10 mg/kg: 20 mg/kg

Tabelle 7: Hexachlorbenzolrückstände in verschiedenen Lebensmitteln (1978/79)

Lebensmittel	Anzahl Proben	mit nachweisbaren Rückständen	Bereich ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Mittelwert der Proben mit nachweisbaren Rückständen ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Mittelwert ¹ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Milch, Käse ²	636	524 (82,0%)	1–170 ³	28 ³	23,2 ³
Gemüse (ohne Kartoffeln)	1410	40 (2,8%)	1– 32	5	0,6
Kartoffeln	64	7 (10,9%)	1– 3	1	0,6
Cerealien ⁴	49	6 (12,2%)	1– 20	7	1,3
Eier	84	56 (66,7%)	1–158	17	11,5
übrige Lebensmittel (ohne Fleisch und Getränke)	950	43 (4,5%)	1– 89	8	0,8
Hühnerfleisch [15]	85	58 (68,2%)	4– 88 ³	42 ³	29,3 ³

¹ Für Proben mit nicht nachweisbaren Rückständen wurden zur Berechnung 0,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, bzw. 2,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bei Hühnerfett, eingesetzt

² Ohne Proben aus den mit HCB kontaminierten Gebieten

³ Auf Fett bezogen

⁴ Daraus hergestellte Produkte inbegriffen

minderung der Rückstände gerechnet werden. Dreimaliges Waschen von Kopfsalat mit Wasser reduzierte z. B. die Dithiocarbamatrückstände im Mittel um rund einen Faktor 7 [12]. Werden alle erwähnten Gegebenheiten berücksichtigt und angenommen, dass die Situation im Kanton Genf repräsentativ für das ganze Land war, so kann vermutet werden, dass der ADI-Wert für Dithiocarbamate in den letzten sechs Jahren im Mittel kaum von grösseren Bevölkerungsteilen erreicht oder überschritten worden war. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass es einzelne Personengruppen gibt, die aus unterschiedlichen Gründen Blattsalate in grösserem Umfang verzehren als der Durchschnitt der Bevölkerung. Zum Schutze solcher Gruppen muss daher das Inverkehrbringen von Salaten mit überhöhten Rückständen vermieden werden.

3.2 Hexachlorbenzol

Der provisorische ADI für HCB von 36 $\mu\text{g}/\text{Mensch}$ wurde im Nov./Dez. 1978 vom FAO/WHO Joint Meeting zurückgezogen, nachdem Tierversuche zu einer neuen, strengeren Beurteilung bezüglich der Karzinogenität führten [13]. In den Jahren 1971/72 betrug die mittlere tägliche Aufnahme dieser Substanz via Ernährung rund 5 μg pro Person, wobei ca. 80% aus Milch und Milchprodukten stammten [14]. Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die in den Jahren 1978/79 in verschiedenen Lebensmittelkategorien gefundene HCB-Gehalte. Milch und Milchprodukte, Hühnerfleisch und Eier wiesen die höchsten Rückstände auf. Unter Berücksichtigung der Verzehrsgewohnheiten lässt sich jedoch aus den vorliegenden Daten ungefähr abschätzen, dass derzeit die tägliche Aufnahme via Lebensmittel für den allergrössten Teil der Bevölkerung im Mittel weniger als 5 μg betragen dürfte.

In gewissen Gegenden der Schweiz wurde in Höhenlagen von 600–800 m ü. M. seit geraumer Zeit zur Bekämpfung des Zwergsteinbrandes von Winterweizen der Boden direkt mit HCB behandelt (12,5 kg Aktivsubstanz/ha). Üblicherweise wird HCB nur zur Saatgutbehandlung verwendet. Nachdem 1971 in der Milch

HCB-Gehalte von bis zu 5 mg/kg (Fett) festgestellt worden waren, wurde in der Folge die Verwendung von HCB zur Bodenbehandlung noch im gleichen Jahr verboten. Der Boden in diesen Gegenden enthielt 1973 noch HCB-Rückstände im Bereich von 0,5–1,6 mg/kg (Trockengewicht), und die in solchen Feldern geernteten Futtermittel (Rüben, Hafer, Gras) wiesen Gehalte von grössenordnungsmässig 30 μg HCB/kg (Frischgewicht) auf [5].

Auch das in diesen Gegenden verwendete Quintozen enthielt früher HCB als Verunreinigung in Mengen bis zu 3% und trug dadurch ebenfalls zur Kontamination des Bodens bei. Heute darf HCB in der Landwirtschaft nicht mehr verwendet werden, und die HCB-Gehalte von Quintozen dürfen 0,1% [21] nicht übersteigen.

Tabelle 8: HCB-Gehalte von 56 Produzentenmilchen aus einer kontaminierten Gegend¹

Jahr	Bereich $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Fett)	Mittelwert $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Fett)
1977	26–1210	355
1978	26– 790	280
1979	26– 760	274

¹ Nach Angaben des Kantonalen Laboratoriums Waadt (Jahresbericht 1979)

Untersuchungsergebnisse des kantonalen Laboratoriums Waadt bei 56 Milchproduzenten in einer solchen Gegend sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Ungefähr die Hälfte aller Produzentenmilchproben übersteigt den zur Zeit noch gültigen Grenzwert von 0,3 mg/kg (Fett). Die Milch solcher Produzenten darf nicht in den Verkehr gelangen. Es ist auch ersichtlich, dass die Mittelwerte innerhalb von 3 Jahren, wenn überhaupt, nur äusserst wenig abnahmen.

4. Schlussfolgerungen

In den Jahren 1978/79 liessen sich in rund 50% der untersuchten Lebensmittelproben Rückstände von Pflanzen- bzw. Vorratsschutzmitteln nachweisen. Allerdings muss erwähnt werden, dass verschiedene Wirkstoffe bzw. Wirkstoffgruppen in der routinemässigen

Kontrolle noch nicht erfasst werden. Im Mittel mussten vom Total der untersuchten Proben rund 8% beanstandet werden, weil sie nicht den lebensmittelrechtlichen Anforderungen entsprachen. Diese Situation dürfte nicht allzu verschieden sein von derjenigen in andern Industrieländern. Da wir annehmen können, dass ein Teil der untersuchten Proben nicht im Sinne einer Querschnittuntersuchung erhoben worden war, sondern eher gezielt auf Verdachtsmomente hin, dürfen wir die Gesamtsituation günstiger beurteilen. Im Überblick ergibt sich, dass die Rückstände von Pflanzen- und Vorratsschutzmitteln in oder auf Lebensmitteln, mit Ausnahme von HCB in Milch in gewissen Gegenden des Landes, keine Probleme darstellen.

Eine unmittelbare Gesundheitsgefährdung der Bevölkerung durch Rückstände von Dithiocarbamaten ist zur Zeit wenig wahrscheinlich. Wegen der möglichen Tumorigenität dieser Stoffklasse muss jedoch die Rückstandssituation weiterhin aufmerksam verfolgt und das Inverkehrbringen von Salaten mit überhöhten Rückständen vermieden werden.

Eine detaillierte Beurteilung der Belastung der Bevölkerung mit gewissen Pflanzen- oder Vorratsschutzmittelwirkstoffen kann vernünftigerweise nur aufgrund der Resultate von Analysen zubereiteter Mahlzeiten erfolgen. Ergänzende Hinweise ergeben sich dabei auch aus der Analyse von menschlichen Körperflüssigkeiten bezüglich gewisser Wirkstoffe oder deren Metaboliten. Andererseits ist zu bedenken, dass Fremdstoffe auch auf andere Weise als via Lebensmittel in den menschlichen Organismus gelangen können. Die Aufnahme von Pentachlorphenol via Atemluft und wahrscheinlich auch direkt über die Haut durch Personen, die in Räumen leben, welche mit Pentachlorphenol behandelt wurden, mag als Beispiel dienen [20]. Die dadurch resultierende Belastung scheint grösser zu sein als die durch Pentachlorphenolrückstände in Lebensmitteln bedingte.

Zusammenfassung

Im Sinne einer Bestandesaufnahme wird eine Übersicht über die Ergebnisse der Überwachung der Rückstände von Pflanzen- und Vorratsschutzmitteln in Lebensmitteln gegeben.

In den Jahren 1978/79 wurden gesamtschweizerisch von den kantonalen Laboratorien rund 8400 Proben auf Rückstände von Pflanzen- und Vorratsschutzmitteln hin untersucht. In etwa 50% der Proben liessen sich entsprechende Rückstände nachweisen. Rund 8% der Proben entsprachen nicht den lebensmittelrechtlichen Anforderungen und wurden daher von den Kontrollorganen beanstandet.

Unter Berücksichtigung der Verzehrsgewohnheiten weisen die Untersuchungsergebnisse darauf hin, dass die Bevölkerung vor allem durch fungizide Wirkstoffe belastet wird. Eine Abschätzung der Belastung mit Dithiocarbamaten via Blattsalate ergab, dass der ADI-Wert für Äthylenbisdithiocarbamate (inkl. Thiram) in den letzten 6 Jahren im Mittel dann erreicht worden wäre, wenn der Konsument täglich 120 g Blattsalat verzehrt hätte. Nach statistischen Erhebungen in Haushalten beträgt der tägliche Verzehr von Salaten im Jahresmittel höchstens rund 39 g pro Person. Die Analysenergebnisse verschiedener Lebensmittel

bezüglich Rückständen von Hexachlorbenzol deuten darauf hin, dass die mittlere tägliche Aufnahme dieser Substanz via Lebensmittel weniger als 5 µg betragen dürfte.

Im Überblick ergibt sich, dass die Rückstände von Pflanzen- und Vorratsschutzmitteln in Lebensmitteln, mit Ausnahme von Hexachlorbenzol in Milch in gewissen Gegenden des Landes, deren Beitrag jedoch gesamtschweizerisch nicht ins Gewicht fällt, keine Probleme darstellen.

Dank

Den Herren Dr. Cl. Corvi (Kantonales Laboratorium Genf), H. Egli (Kantonales Laboratorium Basel-Stadt), Dr. A. Etournaud (Kantonales Laboratorium Waadt), Dr. W. Meier (Kantonales Laboratorium Zürich) sowie Dr. F. Rinderknecht (Kantonales Laboratorium Bern) danken wir für ihre Hilfe und anregende Diskussionen im Zusammenhang mit der Erarbeitung der Tabellen 4 und 5.

Dr. B. Zimmerli, Bundesamt für Gesundheitswesen, Abteilung Lebensmittelkontrolle, Postfach 2644, CH-3001 Bern.

Literatur

- 1 Stahel, A.: Das schweizerische System der Lebensmittelgesetzgebung. Int. Z. Vitamin- und Ernährungsforschung. Beiheft Nr.14: Qualitätskriterien der Nahrung. 250-256 (1974).
- 2 Eichenberger, J.: Nachweis und Bestimmung der Spritzmittelrückstände als Aufgabe der Lebensmittelkontrolle. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 48 (1957) 396.
- 3 Müller, R., Ernst, G. und Schoch, H.: Der Nachweis von Insektizidrückständen auf Pflanzenmaterial (Gemüse und Früchte) und die Trennung einzelner Schädlingsbekämpfungsmittel mit Hilfe der Papierchromatographie. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 48 (1957) 152.
- 4 Weilenmann, H.R.: Spritzmittel-Rückstände. Ergebnisse der Marktkontrollen 1956-1965 der Pestizid-Abteilung. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 57 (1966) 1.
- 5 Zimmerli, B. und Marek, B.: Bundesamt für Gesundheitswesen, Abt. Lebensmittelkontrolle, unveröffentlichte Ergebnisse 1971/74.
- 6 Goetsch, P.H., Krönert, W., Olschmike, D., Otto, U. und Vierkötter, S.: Planung und statistische Auswertung von Ringversuchen. Bundesgesundheitsamt Berlin, Juli 1978.
- 7 Arbeitsgruppe Pestizide (Thier, H.P.): Zur Rückstandsanalytik der Pestizide in Lebensmitteln. 4. Ringversuche zur Beurteilung von zwei Analysemethoden. Mitteilungsbl. GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchem. gerichtl. Chem. 29 (1975) 244.
- 8 Thier, H.P.: Ergebnisse eines Ringversuches der Arbeitsgruppe «Pestizide» mit den DFG-Analysenmethoden nach Specht und Stijve. Lebensmittelchem. gerichtl. Chem. 32 (1978) 117.
- 9 Statistisches Jahrbuch der Schweiz 1979: Verbrauchsmengen von Nahrungsmitteln und Getränken je Haushalt 1978. Birkhäuser Verlag Basel 1979, 336-337.
- 10 FAO: Pesticide residues in food. Index and summary 1965-1978, FAO Plant Production and Protection Paper 11, Rome 1978.
- 11 Maurer, H.: Bundesamt für Aussenwirtschaft, Abt. für Ein- und Ausfuhr, persönliche Mitteilung 1980.
- 12 Mezonnel, R., Berges, P. et Custot, F.: Résidus de fongicides dans les laitues: quelques résultats d'analyses. Ann. Fals. Exp. Chim. 66 (1973) 203.
- 13 Pesticide residues in food 1978, Evaluations 1978. FAO Plant

- Production and Protection Paper No 15 supp., Food and Agricultural Organization of the United Nations, Rome 1979 p. 159–164.
- 14 Zimmerli, B. und Marek, B.: Die Belastung der schweizerischen Bevölkerung mit Pestiziden. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 64 (1973) 459.
 - 15 Hunyady, G.: Bundesamt für Veterinärwesen, persönliche Mitteilung 1980.
 - 16 Deutsche Gesellschaft für Ernährung: Ernährungsbericht 1976. S. 167–242.
 - 17 Telling, G.M.: Good analytical practice in pesticide residue analysis. Proc. Analyt. Div. Chem. Soc. 16 (1979) 38.
 - 18 Burke, J.A.: The interlaboratory study in pesticide residue analysis. In: Advances in Pesticide Science (ed. Geissbühler, H.) Part 3, S. 633–642, Pergamon Press, Oxford 1979.
 - 19 Von Ah, J.: Der Lebensmittelverbrauch in der Schweiz – Bilanzen und Perspektiven in Normal- und Notzeiten. Swiss Food 1 (1979) 17.
 - 20 Zimmerli, B., Marschall, Th. und Marek, B.: Orientierende Untersuchung zum Vorkommen von Pentachlorphenol in Humanurin. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 70 (1979) 443.
 - 21 Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil, Bewilligungsaufgabe.
 - 22 Pesticide residues in food 1979, Report 1979. FAO Plant Production and Protection Paper No. 20, Food and Agricultural Organization of the United Nations, Rome 1980, p. 28–29.
 - 23 Kutz, F.W., Murphy, R.S. and Strassman, S.C.: Survey of pesticide residues and their metabolites in urine from general population. In: Pentachlorophenol (ed. Rao, K.R.), Environmental Science Research 12, 363–369, Plenum Press, New York 1978.
 - 24 Freshe, H.: Rückstände von Pflanzenschutzmitteln: Analytik – Vorkommen – Gesetzgebung. In Deutsche Forschungsgemeinschaft. Kommission für Pflanzenschutz-, Pflanzenbehandlungs- und Vorratsschutzmittel. Mitteilung XII, Harald Boldt Verlag 1980, S. 43–56.
 - 25 Schulte-Löbber, F.J., Bohn, G. und Ackert, L.: Untersuchungen über den Cadmiumgehalt in Säuglings- und Kleinkinderernährung. Lebensmittelchem. gerichtl. Chem. 32 (1978) 93.
 - 26 Woidich, H. und Pfannhauser, W.: Spurenelemente in der Kleinkinderernährung: Arsen, Blei, Cadmium. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 170 (1980) 95.

Wo nichts anderes angegeben, sind sämtliche Daten den von den Kantonalen Laboratorien veröffentlichten Jahresberichten entnommen, vor allem denjenigen der Kantone Basel-Stadt, Bern, Genf, Waadt und Zürich.

Nachtrag

In seiner letzten Sitzung änderte das FAO/WHO Joint Meeting den ADI-Wert für Äthylendisithiocarbamate (Maneb, Mancozeb, Zineb) wie folgt: 3 mg/Mensch/Tag, davon nicht mehr als

0,12mg als Äthylenthioharnstoff; der bisherige Wert betrug 0,3 mg/Mensch/Tag (FAO Plant Production and Protection Paper 26, FAO Rome 1981).

Gründung der schweizerischen Dachgesellschaft für die Technischen Wissenschaften

In Anwesenheit von Herrn Bundesrat Hürlimann fand im Nationalratssaal des Bundeshauses die offizielle Gründung der Schweizerischen Akademie der Technischen Wissenschaften statt. Unter dem Tagespräsidium von Herrn Direktor A. Nussbaumer, Basel, wurden die Statuten, welche von einer seit drei Jahren tätigen Vorbereitungsgruppe vorgelegt wurden, gutgeheissen und die Akademie gegründet. Als Mitglieder fungieren eine Reihe von Fachgesellschaften aus verschiedenen technischen Gebieten, darunter die mitgliederstarken Gesellschaften wie der Schweiz. Chemikerverband, der Schweiz. Elektrotechnische Verein (SEV), der Schweiz. Ingenieur- und Architekten-Verein (SIA) und der Schweiz. Technische Verband (STV).

Die Delegierten der Gründungsvereine schritten hierauf zur Wahl des Präsidenten, des Vorstandes und des wissenschaftlichen Beirates. Herr Prof. Dr. H. Ursprung, Präsident der ETH-Zürich, wird der neugebildeten Akademie vorstehen. Die Zusammensetzung der beiden Gremien berücksichtigt einerseits die Fachrichtungen, andererseits die regionalen Aspekte. Die Organe wurden konstituiert indem die Herren A. Nussbaumer und Dr. h. c. A. W. Roth, als Vertreter der industriellen Forschung, zu Vizepräsidenten ernannt wurden. Der Vorsitz des wissenschaftlichen Beirates wurde von Herrn Dr. M. Forrer, Neuenburg, übernommen.

In seiner Ansprache betonte Bundesrat Hürlimann die wichtige Partnerschaft von Grundlagen- und angewandter Forschung. Im Bereich der letzteren nehmen die technischen Wissenschaften, welche für die Lösung unserer zivilisatorischen Probleme entscheidend sind, eine hervorragende Stellung ein. Der Redner begrüßte aus der Sicht des Bundes die erfolgte Zusammenfassung der Technischen Wissenschaftler und Ingenieure in einer Dachgesellschaft. Diese wird die heute notwendige Zusammenarbeit von Staat und Wissenschaft auf dem Boden der Eigenständigkeit und Freiwilligkeit verbessern können.

Der neugewählte Präsident verdankte die von vielen Kreisen ge-

tragene Vorarbeit und legte die Arbeitsgrundlagen der Akademie dar. Die Technik ist einerseits Wissenschaft, andererseits notwendige Voraussetzung für die Sicherung des Arbeitsplatzes; sie steht aber in einer Phase der Herausforderung. Der SATW soll den Weg zu Synergien zwischen Fachgebieten weisen und Behörden und Politikern ihre Dienste zur unvoreingenommenen Lagebeurteilung anbieten. Sie vertritt mehrere Zehntausend technisch Schaffender und kann dadurch einen notwendigen Beitrag zur Integration der Technik mit der Öffentlichkeit leisten.

Im Namen des wissenschaftlichen Beirates skizzierte Dr. M. Forrer, Centre Electronique Horloger, Neuchâtel, das Umfeld der Arbeitszielsetzungen. Der Aufbau der Akademie gestattet Standortbestimmungen der schweizerischen Forschungs- und Entwicklungsaktivität in einem die Fachspezialität übergreifendem Sinn und in ihrer Relation zum ungleich grösseren weltweiten Potential. Drei Arbeitsrichtungen zeichnen sich ab, die Unterstützung der Fachvereine, z.B. durch Anregung der Früherkennung von Entwicklungstendenzen, die Beratung der Behörden und Öffentlichkeit, schliesslich die Förderung konkreter interdisziplinären Projekte, z.B. in den nationalen Forschungsprogrammen.

Die Grussadressen der anderen Dachgesellschaften, Schweiz. Akademie der medizinischen Wissenschaften, Schweiz. Naturforschende und Geisteswissenschaftliche Gesellschaft brachten den Wunsch zum Ausdruck, auf der Ebene dieser Organisationen partnerschaftliche Beiträge im Rahmen der schweizerischen Bildungs- und Wissenschaftspolitik erbringen zu können.

Der konstituierte Vorstand sieht seine erste Aufgabe darin, den Kreis der Mitgliedgesellschaften, die vorerst noch etwas zufällig aus der Vorbereitungsgruppe hervorgegangen sind, in umfassendem Sinn zu ergänzen. Auf Grund der Kontakte mit den Fachvereinen und ihren Mitgliedern werden sich dann die praktischen Aufgaben der Akademie im Sinne der übergeordneten Zielsetzung einer dienenden Technik ergeben.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Chronik

Prof. Dr. Conrad H. Eugster zum 60. Geburtstag



Prof. Dr. Conrad H. Eugster

Wir freuen uns – Kollegen, Mitarbeiter und Freunde – Herrn Professor Dr. *Conrad H. Eugster* am 17. Juli 1981 zu seinem 60. Geburtstag zu gratulieren. Als Bürger von Trogen AR wuchs der junge Conrad in Landquart auf und besuchte in Chur das Gymnasium. Nach der Matura zog er nach Zürich, um an der hiesigen Universität Chemie zu studieren. 1953 doktorierte er bei Prof. Dr. Paul Karrer, mit dem er bereits während der Studienzeit etwa zwei Dutzend Arbeiten veröffentlichte.

Der Zürcher Tradition folgend interessierte sich Conrad Eugster schon früh für die Chemie der Naturstoffe, insbesondere der Pflanzen-Inhaltsstoffe, ein Gebiet, das bis heute seine Hauptaktivität darstellt. Es dürfte kaum ein Zufall sein, dass er seine Freizeit – wenn immer möglich – dem schönen Garten um sein Walliseller Heim widmet. Die sorgfältige Beobachtung von Blüten, Blättern und Wurzeln hat oft als fruchtbarer Stimulus für Problemstellungen seiner Forschung gewirkt. Zu den von Conrad Eugster bearbeiteten Naturstoffklassen gehören die Carotinoide, Muscarin, hochoxydierte Diterpene, Chinone und Pterine. In den letzten Jahren gilt sein Interesse auch den Farbstoffen der Rosen; sein Garten ist voll bepflanzt mit Rosen vieler Sorten, auch alten und fast vergessenen, die er selbst aufgespürt hat und mit viel Liebe hegt und pflegt.

Stimuliert durch die in den Naturstoffen gefundenen neuen Strukturtypen, befasst sich die grosse Forschungsgruppe von Conrad Eugster auch mit synthetischen Arbeiten, wobei biosynthetische und stereochemische Überlegungen eine Rolle spielen. Unter anderem werden Alicyclen, Chinone, Furanone und Alkoxyfurane bearbeitet.

Persönlich gilt Conrad Eugster als ein pflichtbewusster Mann, der keine Halbheiten kennt, der sich mit kritischer Akribie auch Kleinigkeiten widmet und trotzdem die grossen Zusammenhänge sieht, der die chemische Literatur kennt wie keiner. Seine Arbeiten sind gekennzeichnet durch Verlässlichkeit und durch die Anwendung neuester Techniken.

Seit seiner Matura hat Conrad Eugster der Universität Zürich die Treue gehalten. Er habilitierte sich 1955, wurde 1963 Extraordinarius und 1969 Ordinarius. 1978–1980 war er Dekan der Philosophischen Fakultät II und heute ist er turnusgemäss Vosther des Organisch-chemischen Institutes. Seine bibliophile Neigung und seine historischen Interessen zeigen sich unter anderem auch darin, dass er schon seit Jahren die umfangreiche Bibliothek der Chemischen Institute leitet. Viele Mediziner verdanken ihm die Einführung in die organische Chemie und seine zahlreichen Diplomanden, Doktoranden und Postdoktoranden wissen die unter seiner Leitung erfahrene Ausbildung zu schätzen. Wir alle danken Conrad Eugster für seinen Einsatz und wünschen ihm viel Erfolg bei seinen weiteren Arbeiten.

André S. Dreiding

Hochschulnachrichten

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. *Pier Luigi Luisi* wurde zum ausserordentlichen Professor für makromolekulare Chemie befördert.

Zu Privatdozenten wurden ernannt:

Dr. *Herbert Lang* für Hydrologie

Dr. *Werner E. Morf* für analytische Chemie

Dr. *Paul S. Pregosin* für chemische Anwendungen der NMR-Spektroskopie

Dr. *Ernö Pretsch* für analytische Chemie

Dr. *Wolfgang Seiler* für Luftchemie

Dr. *Ulrich W. Suter* für makromolekulare Chemie.

Universität Basel. Dr. *Norbert A. Dencher* wurde zum Privatdozenten für Biochemie ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Der Bundesrat hat der Errichtung einer *Abteilung für Werkstoffe* (Abteilung IIID) an der ETH Zürich zugestimmt, welche Studenten zu diplomierten Werkstoff-Ingenieuren ausbilden soll. Die ETH Lausanne besitzt seit 1974 eine eigene Abteilung für Werkstoffe, während die Ausbildung im Bereiche der Werkstoffe in Zürich bisher verschiedenen Abteilungen zukam.

Ehrungen

Prof. Dr. *Hans-Rudolf Oswald*, Direktor des anorganisch-chemischen Institutes der Universität Zürich erhielt den *Netzsch-GEFTA-Preis 1980* für seine hervorragenden Verdienste um die Thermoanalyse. Der Preis wird von der deutschen Gesellschaft für Thermoanalyse vergeben.

10 Jahre Ingenieurschule beider Basel

Am 15. und 16. Mai 1981 fand die Zehnjahresfeier der Ingenieurschule beider Basel in Muttenz statt. Während der 15. Mai im Zeichen der eingeladenen Gäste (Behörde, Vertreter der Industrie und der Verbände) stand, wurden am 16. Mai die Türen der an der Schule interessierten Öffentlichkeit geöffnet.

In Kurzreferaten wurde am Freitag den Gästen Einblick in die aktuellen Probleme der einzelnen Abteilungen gewährt. Der Ausserstehende gewann dabei den Eindruck, dass die Dozenten wie die Schulleitung bemüht sind, den sich heute stellenden Problemen nicht auszuweichen, sondern diese sogar nach Möglichkeit in den Unterricht einzubeziehen. Im späteren Nachmittag wurden die Gäste gezielt zu den sie interessierenden Bereichen geführt. Neben den Abteilungen Architektur, Bauwesen, Chemie, Elektronik, Maschinenbau und Vermessungswesen figurierten auch die Gebiete Informatik und interdisziplinäre Teamübungen der Abteilungen Chemie, Elektrotechnik und Maschinenbau unter dieser Bezeichnung.

Am nächsten Tag konnte sich die breite Öffentlichkeit in den genannten Bereichen frei bewegen. Ca. 5000 Besucher nahmen Einblick in das Schulgeschehen. Die Problemstellung der einzelnen Abteilungen und das Problemlösungsverhalten der Studenten wurde dabei an praktischen Beispielen eindrücklich demonstriert. Aus dem überaus starken Aufmarsch und dem durchwegs positiven Echo der Besucher kann geschlossen werden, dass es Studenten, Dozenten und der Schulleitung gelungen ist, das gesteckte Ziel zu erreichen, nämlich die Schule der Öffentlichkeit näher zu bringen.

F. Siegfried

Japan baut Versuchsanlage für die chemische Urananreicherung

Im Januar 1981 erteilte die staatliche japanische Science and Technology Agency (STA) der Asahi Chemical Industry Co. (ACI) die Bewilligung für die geplante Versuchsanlage zur Urananreicherung auf chemischer Basis in Hyuga City. Der Baubeginn ist Mitte dieses Jahres vorgesehen. Mit Investitionen von Y 4,2 Mia (rund SFr. 38 Mio) will ACI die Anlage bis 1983 fertigstellen. In vier Anreicherungsstufen von je 1 m Durchmesser und 2,5 m Höhe sollen jährlich 500 kg auf 3% angereichertes Uran gewonnen werden. Der Sechsjahresfinanzplan ab 1980 sieht für die Erforschung des chemischen Anreicherungsprozesses Investitionen von Y 12 Mia (SFr. 108 Mio) vor, wovon zwei Drittel aus staatlichen Mitteln aufgebracht werden sollen.

Die chemische Urananreicherung gilt als besonders attraktiv im Hinblick auf die Verhinderung der Weiterverbreitung von Kernwaffen, da sich mit ihr praktisch nur leicht angereichertes Uran gewinnen lässt, während für Uranbomben hohe Anreicherungsgrade erforderlich sind. Chemische Anreicherungsverfahren wurden seit Jahren in Frankreich und Japan erforscht. Die USA arbeiten seit kurzem mit Frankreich im Hinblick auf ein allfälliges gemeinsames Projekt zusammen.

Die ACI meldete kürzlich gute Erfolge, so die Entwicklung eines Anionentauscherharzes mit wesentlich erhöhter Wirkung. Im kleinen Massstab wurde damit auf 1,9% U-235 angereichertes Uran hergestellt. Der erreichte technische Stand weist darauf hin, dass die chemische Anreicherung möglicherweise kommerziell eingesetzt werden könnte. (P.H. nach Atoms in Japan, February 1981.)

Jahresbericht 1980 der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Soeben ist der Jahresbericht 1980 der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI), Dachverband der Schweizer Chemie, erschienen.

In seinem Vorwort unter dem Titel «Zwang und Mut zum Fortschritt» betont Dr. Alfred Hartmann, Präsident der SGCI, dass 1980 mit überraschender Deutlichkeit die Probleme ins Licht gerückt habe, mit denen sich die chemische Industrie der Schweiz in den kommenden Jahren konfrontiert sehen wird: Rasche Schwankungen im Absatz, Überkapazitäten in vielen Bereichen, ein härterer Kampf um Marktanteile, steigende und nur selten voll überwälzbare Kosten, schrumpfende Margen und ein zunehmender Druck zu strukturellen Anpassungen. Die Schnelligkeit und die Wucht, mit der sich heute die Verhältnisse ändern, sind, gemäss Dr. Hartmann, charakteristisch für die chemische Industrie und treffen sie empfindlicher als andere Branchen.

Aus dem Inhalt

Die Rahmenbedingungen für die chemische Industrie sind im Berichtsjahr erneut schwieriger geworden. Dadurch wird der notwendige Entscheidungs- und Handlungsspielraum der Unternehmungen zusehends eingeengt. Diese seit längerer Zeit anhaltende Tendenz droht die Risikobereitschaft zu vermindern und sich negativ auf die Innovationskraft auszuwirken. Der Fortschritt wird gehemmt; der Anteil der unproduktiven Ausgaben steigt. Es wird immer schwieriger, wirtschaftlich begründeten Initiativen und Argumenten zum Durchbruch zu verhelfen. Gerade bei internationalen Problemen werden oft politische Zugeständnisse durch die nicht direkt Betroffenen gemacht, welche im Gegensatz zu den berechtigten Wirtschaftsinteressen stehen. Der Geschäftsverlauf der schweizerischen Chemie während des Jahres 1980 war uneinheitlich. Die in der zweiten Hälfte 1979 verzeichnete Belebung setzte sich zu Beginn des Berichtsjahres fort. Bereits im zweiten Quartal machte sich aber eine spürbare Abschwächung bemerkbar, die sich bis zum Jahresende noch verstärkte. Die einzelnen Sektoren waren von dieser Entwicklung unterschiedlich betroffen. Trotz teilweise erfreulichen Umsatzzunahmen herrschte ein starker Druck auf die Margen. Wenig-

stens einen Lichtblick ergaben die stabileren Wechselkurse, die wesentlich dazu beigetragen haben, die Wettbewerbslage der Schweizer Exportindustrie tendenziell zu verbessern.

Der Chemie-Aussenhandel war charakterisiert durch einen weiteren Rückgang des traditionellen Aktivsaldo. Importen von 6,28 Mrd. Fr. standen Exporte von 9,46 Mrd. Fr. gegenüber. Die Zuwachsraten liegen sowohl bei den Importen (+19,1%) als auch bei den Exporten (+7,5%) unter dem gesamtschweizerischen Mittel. Gegenüber dem Vorjahr ergab sich eine leichte Abschwächung der Importzunahme und eine geringe Steigerung des Exportzuwachses.

Der von der SGCI errechnete Umsatzindex der Chemie erreichte 1980 einen durchschnittlichen Indexstand von 124,3 Punkten (Basis: Durchschnitt 1975 = 100), was einer Zunahme von 3,9% gegenüber dem Vorjahreswert entspricht. 1979 hatte die Steigerung nur 2,7% betragen. Insgesamt darf die Umsatzentwicklung 1980 als befriedigend bezeichnet werden, was jedoch keine direkten Schlüsse auf die Ertragsentwicklung in den einzelnen Unternehmen zulässt.

Der SGCI-Produktionsindex erhöhte sich auf einen durchschnittlichen Stand von 228,5 Punkten (Basis: 1965 = 100), was einer Erhöhung um 1,7% gegenüber dem Vorjahr gleichkommt. Damit lag die Zuwachsrate des Produktionsindex 1980 wesentlich unter der letztjährigen von 4,0%.

Der Jahresbericht 1980 (nur in deutscher Sprache) kann gratis beim Informationsdienst der SGCI, Postfach, 8035 Zürich (01/3631030) bezogen werden (solange Vorrat).

Veranstaltungen

Inland

LC-MS Workshop

A 2-day workshop on LC-MS will take place on October 22/23 1981 at the Palais des Congrès in Montreux, Switzerland.

The workshop is organized by the International Association of Environmental Analytical Chemistry and sponsored by national bodies.

The topics will include technical developments in LC-MS with on-line and off-line aspects and applications of LC-MS in environmental analysis, clinical analysis and other areas.

Subtopics will be introduced by plenary lectures, followed by brief research presentations and posters and by panel discussions on the state-of-art of LC-MS. Proceedings will be published by Elsevier.

For further information contact:

Prof. Dr. R.W. Frei, Free University, De Boelelaan 1083, 1018 WV Amsterdam,

to whom submission of posters or brief verbal presentation of research in this area should be sent before September 15, 1981.

Ausland

International Conference on Chemistry and World Food Supplies

The New Frontiers at the Philippine International Convention Center, Manila, Philippines, February 2-6, 1982.

Cosponsored by International Union of Pure and Applied Chemistry and International Rice Research Institute.

Coordinating Office International Food Policy Research Institute, 1776 Massachusetts Avenue, N.W., Washington, DC 20036, USA.

The Fifth International Congress of Pesticide Chemistry in Kyoto, Japan

Aug. 29–Sept. 4, 1982

The Fifth International Congress of Pesticide Chemistry, c/o Dr. Tomomasa Misato

The Institute of Physical and Chemical Research Wako-shi, Saitama 351, Japan.

The Award for pesticide research, sponsored by the Swiss society of chemical industries (SSCI) will be presented for the first time at this congress. For particulars see *Chimia* 34 (1980) 362, (Fasc. 8).

Buchbesprechungen

Die Mineral- und Heilquellen der Schweiz

Herausgegeben von *Otto Högl*. 1980. 302 Seiten, 24 Darstellungen. Verlag Paul Haupt Bern und Stuttgart. Preis Fr. 86.–

Die Lebensmittelkontrolle schreibt vor, dass ein Mineralwasser von einem Trinkwasser deutlich verschieden sein müsse. Damit die Lebensmittelkontrolle diese Anforderungen auch prüfen kann, ist sie darauf angewiesen, die physikalischen und chemischen Parameter zu kennen, die ein individuelles Mineralwasser charakterisieren. Eine erste solche Inventarisierung geht auf das Jahr 1937 zurück und enthält die z.T. sehr alten Analysen von 123 Mineralwässern. Eine Neuanalyse drängte sich daher auf. Der Herausgeber hat es unternommen, das Inventar insofern auf den neuesten Stand zu bringen, als er nur noch die heute bedeutendsten Quellen berücksichtigte und von H. Senften eine Neuanalyse von 66 Mineralwässern der Schweiz vornehmen liess. Deren Ergebnisse sind traditionell ausführlich, aber dennoch übersichtlich dargestellt und werden zudem von einer Beschreibung der Lage der Fassung begleitet. Obwohl sich dabei herausgestellt hat, dass die Zusammensetzung für viele Mineralwässer erstaunlich konstant ist, wäre doch neben der zeitlich punktuellen Analyse auch eine Angabe der natürlichen Schwankungsbreiten mindestens der Hauptkomponenten für die Kontrollbehörden von Bedeutung gewesen, die ja darüber wachen müssen, ob die Zusammensetzung tatsächlich höchstens unerheblich schwankt. Neu wurden auch (fast) durchwegs die Quellschüttungen aufgenommen, welche in der alten Ausgabe fehlten. Dagegen hätte man sich die Angabe der Dichte sparen können. Die Interpretation der Zusammensetzung in bezug auf die geologische Herkunft der Mineralwässer nimmt H. J. Schmassmann vor. Er vermittelt in ausführlicher Weise überaus interessante Einblicke in die Entstehung dieser oft ungewöhnlich zusammengesetzten Quellen oder Tiefenwasser. Über einen neuen geologischen Teilaspekt berichtet U. Siegenthaler, der mit Hilfe von Tritium- und Sauerstoffisotopenmessungen höchst überraschende Aussagen über die Verweildauer solcher Wässer im Untergrund und über die Höhe ihres Einzugsgebietes zu machen weiss.

Es fehlt natürlich auch nicht an Versuchen, die Zusammensetzung der Mineralwässer mit gesundheitlichen Wirkungen zu korrelieren. Dabei ist unbestritten, dass Badekuren therapeutisch von erheblicher Bedeutung sind. Dagegen sind die Versuche, dies auch für Trinkkuren zu belegen, wenig überzeugend. Die kategorische Weigerung der WHO, gesundheitliche Wirkungen für das alleinige Trinken anzunehmen, wird jedenfalls durch keine Argumente ernstlich in Frage gestellt. Dank seiner Fülle an einzigartigen Informationen ist das Werk für jeden Fachmann unentbehrlich.

E. Baumgartner

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. 1955–1980. Festschrift zum 125jährigen Bestehen.

Herausgegeben vom Rektor der ETH Zürich und redigiert von *J.-F. Bergier* und *H. W. Tobler*. 1980. 683 Seiten. Verlag Neue Zürcher Zeitung. Preis Fr. 40.–.

Zum Anlass des 125jährigen Bestehens der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich wurde die Schrift vom Rektor der ETH Zürich herausgegeben. Verfasst wurde sie von Vertretern der einzelnen Abteilungen des «Poly», wie die ETH im Volksmund immer noch heisst. Schwergewicht der Darstellung liegt auf den letzten 25 Jahren. In einem Übersichtsreferat wird aber auch der Zeitraum seit 1855 behandelt. Da liest man etwa

vom Geschehen in den ersten Jahren des Bestehens der Schule, z.B. vom Revolutionsjahr 1863/64; wer hätte gewusst, dass die akademische Jugend vor mehr als 100 Jahren sich in ähnlicher Art gegen allzu autoritäres Gebaren von Dozenten aufgelehnt hat, wie sie dies in grundsätzlich gleicher Form auch heute noch tut? Hochinteressant sind die baulichen Entwicklungen dargestellt, die Ausdruck der inneren Wandlungen in den Wissenschaften sind. Der Weg zu immer grösser werdenden Spezialisierung führte zur Gefahr der Zersplitterung der Kräfte. Heute hat man in vielen Gebieten wieder den Weg zurück zur Basis in der Lehre gefunden, oder man versucht mindestens diesen Weg zu finden. Der zentrale Teil des Buches wird durch die Darstellung der Geschichte der einzelnen Abteilungen seit dem Zentenarium im Jahr 1955 eingenommen. Von ersten Exponenten der betreffenden Sparten wird der Reihe nach über folgende Abteilungen berichtet: Architektur, Bauingenieurwesen, Maschineningenieurwesen, Elektrotechnik, Chemie, Pharmazie, Forstwirtschaft, Landwirtschaft, Kulturtechnik und Vermessung, Mathematik und Physik, Naturwissenschaften, Militärwissenschaften, Geistes- und Sozialwissenschaften, wie auch über die Kurse für Turnen und Sport. Besonders für ehemalige Absolventen der ETH ist eine Darstellung der letzten 25 Jahre der Schule eine Fundgrube, die vergangene Studienjahre aufs Lebhafteste in Erinnerung rufen. Aber auch für den Aussenstehenden ist die Lektüre der einzelnen Abschnitte lohnend, wird man doch trefflich über die Entwicklung der einzelnen Sparten informiert und erhält geradezu eine Vorlesung über den Stand der Forschung in den Gebieten, die von der ETH gelehrt werden. Viele gut ausgewählte Bilder, graphische Darstellungen und Faksimile-Abbildungen ergänzen den Text vorzüglich und bringen die Atmosphäre der einzelnen Institute sehr gut zum Ausdruck. Der Schriftleitung ist es gelungen, bei aller Wissenschaftlichkeit der Themen einen einheitlichen und nicht zu komplizierten Stil zu erreichen, der es auch dem Nichtspezialisten eines Gebietes gestattet, die Beiträge mit innerem Gewinn zu lesen. In einem weiteren Teil des Buches werden auch die Assistenten- und Studentenschaft wie die Bediensteten der ETH gewürdigt. Hierbei werden auch heisse Themen aufgegriffen, wie etwa die Rolle der studentischen Politik als gewerkschaftliche Interessenvertretung. Den Schluss des Buches macht eine Darstellung der baulichen Entwicklung der ETH in den Jahren 1945–1980, Übersichten über Bibliothek, Rechenzentrum und graphische Sammlung der ETH (mit einer Liste der seit 1948 durchgeführten Ausstellungen). Ein Anhang beendet das Werk: hier findet man alle Nobelpreisträger der ETH (mit Bildern), ein Verzeichnis der Ehrendoktoren und Ehrengästen der ETH, ein solches von den Rektoren und Präsidenten der ETH und eines aller Lehrkräfte mit ihren wichtigsten Lebensdaten seit 1855. Allen, die sich der ETH in irgendeiner Weise nahe fühlen oder näher kommen möchten, sei die Festschrift ganz herzlich empfohlen.

P. Jakober

Phase Transfer Catalysis

Reihe: Monographs in Modern Chemistry, Bd. 11.

By *E. + S. Dehmlow*. 40 Tab., XII + 316 Seiten. 1980. Verlag Chemie Weinheim/New York. Leinen DM 138.–.

Schon wieder ein Buch über Phasentransfer-Techniken! Da es sich bei der Phasentransferkatalyse um eine noch längst nicht konsolidierte Wachstumsbranche handelt, gibt es trotz der relativ kurzen Zeit von zwei Jahren seit dem Erscheinen der letzten Übersicht (Starks und Liotta) zweifellos unzählige neue An-

wendungsbeispiele dieser potenten Methoden. Schade nur, dass ein solches Werk beim Erscheinen angesichts des enormen Zuwachses gezwungenermassen schon nicht mehr auf dem neusten Stand sein kann.

Nach einem kurzen historischen Überblick zu Beginn des ersten Kapitels geben die Autoren eine mehr qualitativ gehaltene und mit Beispielen aufgelockerte Einführung in die physiko-chemischen Grundlagen von Ionenpaaren. Es erfolgt eine Diskussion der Parameter, die die Extraktionsfähigkeit kontrollieren, wobei der Einfluss von Lösungsmitteln und von Komplexbildungsagenden auf die Solvation und damit auf die Reaktivität von Ionen nicht unerwähnt bleibt. Im zweiten Kapitel werden mechanistische Aspekte diskutiert. Dabei nehmen die Autoren früher vorgeschlagene Mechanismen auf, konfrontieren diese mit neueren mechanistischen Studien und leiten daraus die mit den Fakten in Einklang stehenden und dadurch leicht einsehbaren Modifikationen ab.

Dann folgt eine Fülle von praktischen Anwendungen quer durch die organische Chemie, mit ca. 1200 Literaturzitaten! Der Anspruch der Autoren, dieses Buch speziell für den praktizierenden Organiker geschrieben zu haben, wird einerseits erfüllt durch die angeführten Arbeitsvorschriften der wichtigeren Umsetzungen sowie andererseits durch die Betrachtungen über Auswahl von Art und Menge eines Katalysators, des Lösungsmittels und deren Einfluss auf Ausbeute, Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität. Selbst konkrete Anweisungen zur Regenerierung von Katalysatoren fehlen nicht. So vermittelt das Buch dem Chemiker nicht nur eine Übersicht darüber, was bisher alles mit Phasentransfer-Methoden realisiert worden ist, sondern es vermittelt ihm auch Anregungen, Phasentransfer-Reaktionen bei weiteren Umsetzungen zu probieren.

E. Stamm

Pyrolytic Methods in Organic Chemistry. Applications of Flow and Flash Vacuum Pyrolytic Techniques. Vol. 41

By *Roger F.C. Brown*. 1980. XII + 347 pages. Academic Press New York/London/Toronto/Sydney/San Francisco. Price bound SFr. 96.20.

Pyrolytische Verfahren gehen zurück auf die Anfänge der modernen Chemie. Sie haben in der Technik zur Herstellung einfacher Grundstoffe schon seit langem grosse Bedeutung erlangt. Erst in neuerer Zeit jedoch scheint sich die Erkenntnis allgemein durchzusetzen, dass auch bei komplizierter gebauten Molekülen durch Pyrolyse, bevorzugt in der Gasphase und bei reduziertem Druck, viele verschiedenartige Prozesse oft selektiv ausgelöst werden können. Das vorliegende Werk belegt deutlich, dass es die pyrolytische Methode in der Gasphase erlaubt, zu einer grossen Vielfalt von Produkten mittlerer Komplexität zu gelangen, die in kondensierter Phase oft nur schwer zugänglich sind. Das Buch stammt aus der Feder eines Autors, der sich in den vergangenen Jahren als prominenter Vertreter der im Titel genannten Arbeitsrichtung profiliert hat.

Im ersten Kapitel wird über die Natur pyrolytischer Verfahren und über den Umfang der behandelten Reaktionen informiert. Das zweite Kapitel enthält detaillierte experimentelle Angaben über die Durchführung von Gasphasen-Pyrolyseversuchen. Zahlreiche schematische Zeichnungen der meist erstaunlich einfachen und billigen Apparaturen sowie Photographien aus dem Laboratorium des Autors ermuntern auch Unerfahrene sich in dieser Methode zu versuchen. Es folgt eine sorgfältige und ausführliche Übersicht über die wichtigsten pyrolytischen Prozesse, eingeteilt in die folgenden Kapitel: 3. Pyrolytische Bildung von freien Radikalen, Arinen und Cyclobutadienen. 4. Eliminationsreaktionen. 5. Bildung von Carbenen und Nitrenen und deren Umlagerung in der Gasphase. 6. Fragmentierung cyclischer Strukturen unter Abspaltung kleiner Moleküle. 7. Fragmentierung acyclischer Strukturen. 8. Spaltung carbocyclischer Systeme. 9. Umlagerungen ohne Fragmentierung.

Auch wenn für die Einteilung pyrolytischer Prozesse in Einzelkapitel systematischere Ansätze als der gewählte denkbar wären, so muss doch anerkannt werden, dass es nicht schwer fällt, die

Information über gesuchte Reaktionen oder Verbindungen aufgrund des Inhaltsverzeichnisses oder mithilfe des ausführlichen Registers aufzufinden. Die Literatur ist jeweils am Ende jedes Kapitels aufgeführt und bis 1977 berücksichtigt mit vereinzelt Zitat aus dem Jahre 1978.

Das Werk vermittelt nicht nur dem Spezialisten einen Überblick über die Vielfalt der untersuchten Verbindungen und Reaktionen, sondern es bringt auch dem synthetisch interessierten Leser wertvolle Information über die Möglichkeiten des pyrolytischen Verfahrens sowie Anregung und Anleitung sich in dieser vielleicht ungewohnten Methode zu versuchen. Das Buch kann jeder chemischen Bibliothek als Standardwerk und allen an der Anwendung pyrolytischer Reaktionen interessierten Chemikern als Schreibtischlektüre bestens empfohlen werden.

Peter Schiess

Advances in Biochemical Engineering, Vol. 16: Plant Cell Cultures I

Ed. *A. Fiechter*. 1980. 82 figs., 21 tabs. IX + 148 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price cloth DM 72,-.

Volume 16 is devoted to the culturing of plant cells, a relatively new and fascinating field. Five chapters are included, each written by specialists. Also included is a useful subject index and an author index covering volumes 1-16. Much of the material could be criticised for bearing little relation to Biochemical Engineering, but it seems desirable to make room for a wide variety of disciplines in this interdisciplinary field.

The first chapter by *G. Wilson* "Continuous Culture at Plant Cells Using the Chemostat Principle" (25 pages, 63 references, 10 figures) presents the underlying theory of continuous culture and the advantages in its use for growing plant cells. In spite of the complex nature of a batch growth curve for plant cells, the author concludes that no fundamental difference exists that prevents applying continuous culture to plant cell growth. Thus, in the same manner as with micro-organisms, it is possible to study plant cells under steady-state and single substrate-limited conditions. For the reactor design there are important aspects to consider, which are related to the slow growth (20-40 hr doubling time), large size (20-40 μm) and shear sensitivity. The growth kinetics applied are thus the same for plant cells as those for microorganisms, although because of their complexity plant cells exhibit a wide range of yield coefficients with different substrates. It is interesting to see how this tool for studying reaction kinetics developed first by chemical kineticists and chemical engineers, then taken up by microbiologists, has spread to plant cell kinetics.

A chapter by *P. Spiegel-Roy* and *J. Kochba* deals with the "Embryogenesis in Citrus Tissue Cultures" (21 pages, 168 references). If the reader is not interested in research on the breeding and propagation of plants using tissue culture techniques, then this chapter is optional. The reviewer can only comment that the authors are clearly experts in this field.

Two chapters are closely related in their content: *E. Reinhard* and *A. W. Alfermann* "Biotransformations by Plant Cell Cultures" (34 pages, 83 references, 45 figures) and *S. J. Stohs* "Metabolism of Steroids in Plant Tissue Cultures" (22 pages, 98 references, 20 figures). Whole classes of chemical reactions (Oxidations, isomerizations, esterification, side-chain cleavage, etc.) have been studied in plant cell cultures. The potential is immense. Not only can naturally occurring metabolite products be obtained starting with natural substrates, but also new compounds can be formed from substrates which are not naturally available to the plant. For commercial potential a difference in \$ 500/kg between substrate and product has been given as a guideline.

Valuable fatty acids and steroids are among the compounds contained in the lipids of plant cells. A chapter by *S. S. Radwan* and *H. K. Mangold* "Biochemistry of Lipids in Plant Cells" (22 pages, 95 references, 6 figures) explains the advantage of using plant cell cultures as a research tool and as a source for useful products.

Irving J. Dunn

Messen, Steuern und Regeln in der Chemischen Technik

Band 2: Betriebsmesstechnik II: Messung von Stoffeigenschaften und Konzentrationen.

Von J. Hengstenberg et al. 1980. 450 Abb. in 502 Teilbildern, 57 Tab., XVI + 673 Seiten. Springer-Verlag Heidelberg/Berlin/New York. Subskriptionspreis DM 225,60.

Das weit herum bekannte und geschätzte Standardwerk ist 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 2. Band behandelt die Betriebsmessverfahren der Physikalischen Analytik. Labormessverfahren werden nur soweit behandelt, als sie für die Betriebsanalyse von Bedeutung sind.

Es werden unter anderem behandelt: Optische Analysengeräte (Photometer), magnetische Sauerstoffmessung, Analyse durch Messung der Wärmeleitfähigkeit, Wärmetönung und Dichte, Feuchtemessung, Staubmessung, Prozesschromatographie, elektrochemische Messmethoden (elektrolytische Leitfähigkeit, pH, Redoxspannung, potentiometrische und amperometrische Methoden, Titration) und Viskositätsmessung.

Im weiteren werden kurz einige spezielle physikalische Analyseverfahren dargestellt, die heute noch vorwiegend zu den Laborverfahren zählen wie Infrarotspektroskopie, Hochfrequenzspektroskopie, Massenspektrometrie, Röntgenfluoreszenzspektroskopie, Lasermessverfahren etc.

Es schliessen sich noch einige allgemeinere Kapitel an über Eich- und Prüfgase, Entnahmetechnik, Messstrategien und Planung von Analysenmessanlagen.

Die meisten Kapitel sind gegenüber der 2. Auflage nahezu völlig neu bearbeitet und aktualisiert worden. Erfreulich ist auch, dass nun nahezu ausschliesslich SI-Einheiten benutzt werden. Das Buch zeichnet sich durch eine gut verständliche und praxisnahe Darstellung aus.

Der in der betrieblichen Praxis stehende Ingenieur wird in diesem Nachschlagewerk viele wertvolle Hinweise finden. Es ist ihm dieselbe weite Verbreitung wie den beiden vorangehenden Auflagen zu wünschen.

M. Steiner

Mechanismen und Theorie in der organischen Chemie.

Von Th. H. Lowry/K. S. Richardson. 1980. XXIII, 831 Seiten mit 155 Abb. und 100 Tab. Verlag Chemie Weinheim/New York. Preis gebunden DM 98,-

Das Buch von Lowry und Richardson, das nun in einer deutschen Fassung vorliegt, setzt eine Einführungsvorlesung in organischer Chemie sowie qualitative Kenntnisse der Bindungstheorie voraus. Es ist traditionell aufgebaut, eher beschreibend als kritisch. Der behandelte Stoff umfasst die wichtigeren Klassen der ionischen Reaktionen; darüberhinaus sind Kapitel über Radikalreaktionen, Photochemie und eine eingehende Darstellung der pericyclischen Prozesse angegliedert. Die Autoren haben ihr Werk recht breit angelegt, wurden dadurch jedoch gezwungen, in der Tiefe Abstriche anzubringen. Die Stoffauswahl widerspiegelt zum Teil die populären Tendenzen der späteren 60er Jahre in den USA. So wird z. B. dem 2-Norbornylkation etwa gleich viel Platz gewidmet wie allen Carbenreaktionen zusammen, während die pericyclischen Reaktionen ca. 15mal mehr (166 Seiten) beanspruchen. Dass die Fülle des vorhandenen Materials zu einer Auswahl zwingt, ist unbestritten, und es sei hier nicht die sogenannte «Ausgewogenheit» als höchstes Ziel empfohlen. Es fällt jedoch auf, dass in einigen Bereichen die Diskussion kaum über das Niveau einer Einführungsvorlesung hinausgeht, während an anderen Orten doch beträchtliche Anforderungen gestellt werden. Ein konsequenter Mut zur Lücke hätte wohl zu einer in sich geschlosseneren Darstellung geführt.

Das Buch ist leicht lesbar und sauber gestaltet. Es wird mechanistisch interessierten Lesern eine Brücke schlagen zur physikalisch-organischen Chemie, und in dieser Beziehung den heute veralteten Gold ablösen.

P. Müller

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Boron Compounds, 1st Supplement Vol. 3: Boron and Chalcogens. Carboranes. Editor: Kurt Niedenzu. 1981. 79 ills., 79 tabs., XV + 397 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis DM 799,-.

Die Gesamtbearbeitung der Borverbindungen ist vor einigen Jahren vom Gmelin-Institut mit einem Ergänzungswerk von 20 Bänden abgeschlossen worden. Die starke Ausweitung der Borchemie machte eine Aktualisierung des Materials notwendig, die mit dem vorliegenden 3. Teil des 1. Ergänzungsbandes einen – vorläufigen – Abschluss findet. Der Band enthält die Kapitel «Bor und Schwefel», «Bor und Selen», «Bor und Tellur» und «Carborane», wobei die Literatur bis Ende 1977 erfasst wird. Die Gliederung des Materials erfolgt nach den in den andern Gmelin-Bänden üblichen Kriterien. Neben den Angaben über Darstellungsreaktionen und Stabilität der einzelnen Verbindungen enthält der Band eine umfangreiche Dokumentation spektroskopischer Daten (¹H NMR, ¹¹B NMR, IR, MS, Photoelektronenspektren), ergänzt durch Resultate quantenchemischer Rechnungen. Das umfangreichste Kapitel ist den Carboranen gewidmet, wobei auch die Metallo-carborane eingehend besprochen werden. Der Band schliesst mit einem Formelregister, das alle drei Teile des 1. Ergänzungsbandes erfasst.

A. Ludi

Chemistry—A Systematic Approach

By Harry H. Sisler, R. D. Dresdner and W. T. Mooney. 1980. XX + 902 pages + Appendixes + Index XXX, diff. figs. Oxford University Press New York/Oxford. Price £ 13.50.

Jede Neuerscheinung auf dem Gebiet des «Basic Chemistry» lässt einen hoffen, es möchte ein Durchbruch gelungen sein, es hätte endlich ein Autor (enteam) eine Darstellung der Grundkonzepte und -erscheinungen gefunden, welche heutige Chemie repräsentiert, interessant zu lesen und ohne Korrekturen erweiterbar ist. Das vorliegende Buch enttäuscht diese Erwartung! Im Vorwort wird ein Plan entwickelt, dem man gerne zustimmt, die Ausführung wird diesem aber nicht gerecht. Man merkt, dass sich das Werk aus der vor mehr als dreissig Jahren erstmals erschienenen College Chemistry von Sisler herleitet und geistig wenig darüber hinaus entwickelt hat. Da der Chemiker im Vorwort als «molecular architect» vorgestellt wird, sucht man sofort nach den Begriffen 'constitution', 'conformation', 'configuration' – und findet keinen davon ('conformation' in Unterschrift der Abb. 29.9 doch noch gefunden)! Dafür Unsinn wie: «Optical isomerism ... occurs in a molecule ..., when it possesses no element of symmetry» (mehrmals wiederholt) oder «Enantiomere sind in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften fast gleich». Man erkennt aus diesen Hinweisen bereits, dass eine Integration von Fakten und Vorstellungen im Rahmen einer wissenschaftlichen Darstellung nicht gelungen ist.

Weitere Beispiele: S. 82 ein Diffusionsexperiment wird mit gefälschten (oder falsch gemessenen) Daten für eine unvollständige Theorie zurechtgebogen, S. 211 und 776 d-Elektronenzustände werden falsch gezeichnet, S. 249 wird die Hybridisierung von AO's irreführend entwickelt, S. 318/19 die Wasserstofflösung in Platin unrichtig beschrieben. S. 333 wird der Begriff 'oxidation number' als wenig nützlicher Artefakt aus der Zeit der Elektrovalenz (à la Berzelius) bezeichnet und ihm vorgeworfen, dass er nur wenig Bezug zur Molekularstruktur hätte! Die HI-Bildungsreaktion (S. 419) verläuft anders, der Entropiebegriff ist ganz unordentlich und nicht mit einer Messvorschrift verknüpft (S. 436). Über spektroskopische Hilfsmittel (IR, NMR ...) erfährt man fast nichts, nur die Röntgenstrukturanalyse von Atom(Ionen)gittern wird behandelt. Der Isomeriebegriff wird erst auf S. 771 (von ca. 900 S.) eingeführt, woraus folgt, dass der Leser nichts darüber lernt, wie man durch chemische Experimente Konstitutions- und Konfigurationsprobleme lösen kann. Das Kapitel über organische Chemie (54 S.) ist ganz dürftig, dafür

nehmen kernphysikalische Umwandlungen, Partikelphysik und Kernenergie ca. 34 S. in Anspruch.

Etwas Positives zum Schluss: Es gibt ungewöhnlich viele Tabellen über Stoffdaten, z.B. thermodynamische Grössen. Ausstattung und Bilder sind gut. Im übrigen ist zu empfehlen: Warten Sie auf das nächste Anfängerbuch
E. Schumacher

Thermally Stable Polymers: Syntheses and Properties

By *Patrick E. Cassidy*. 1980. Marcel Dekker, Inc.-Verlag New York. 392 pages, illustrated, bound price SFr. 110.-.

Beim vorliegenden Werk handelt es sich um eine Zusammenstellung von Synthesen, Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten von so ziemlich allen bekannten hitzestabilen Polymeren, die in den letzten 10 Jahren hergestellt wurden. Die Literatur wurde bis Mitte 1979 berücksichtigt.

Nach einem historischen Überblick werden im ersten Kapitel thermisch analytische Daten und Kurven sowie die analytischen Techniken zur Bestimmung der Wärmestabilität vorgestellt. Es werden auch verwendete Begriffe wie glass transition temperature, crystalline transition point, heat distortion (oder deflection) temperature und andere mehr definiert und erläutert.

Die weiteren Kapitel sind nach den Polymerstrukturen zusammengestellt, so kommen zum Beispiel zuerst lineare, dann heterocyclische Polymere und Leiterpolymere, den Abschluss machen organometallische Polymerverbindungen. Nach jedem Kapitel ist die entsprechende Literatur angeführt.

Für die verschiedenen Polymer-Typen werden historische und neue Synthesen – z.T. mit Details für die besten Methoden – besprochen; teilweise sind auch Verfahren zur Herstellung der benötigten Monomeren angegeben. Sehr viele Reaktionsschemen, Tabellen der Polymeren mit Namen und Formelbildern sowie mit Angaben über thermische, mechanische und verarbeitungstechnische Eigenschaften machen die einzelnen Kapitel für den interessierten Leser übersichtlich und gesuchte Verbindungen leicht auffindbar.

Ein Appendix A beinhaltet eine Zusammenstellung aller erwähnten wärmestabilen Polymeren; Part 1 nach der Struktur der funktionellen Gruppen, Part 2 nach der Nomenklatur.

Im Appendix B sind einige verwendete Abkürzungen und im Appendix C die thermostabilen Polymeren unter ihrem Handelsnamen und der entsprechenden Firma zusammengestellt. Ein Autoren- und Substanz-Register vervollständigen den Band.

Die vorliegende Arbeit dürfte für Studierende der Hochpolymerchemie, für wissenschaftliche Hochpolymer-Forschung und auch für den Kunststoff-Ingenieur von Interesse sein, denn es ist kaum eine so umfassende Zusammenstellung von neueren wärmestabilen Polymeren auf dem Büchermarkt. Das Buch kann also sehr empfohlen werden.
H. Batzer

Kunststoffe. Hochpolymere Natur- und Kunststoffe Elastomere, Lacke, Klebstoffe

Bibliographie aus dem deutschen Sprachgebiet 1969 bis 1976. Band 2. Von *J. Schrade*. 1980. 140 Seiten. Schweiz. Aluminium AG, Zürich. Broschiert Fr. 35.-. (Für Bezüger von Band 1: Fr. 31.50).

Die erste Folge von Schrade's Bibliographie der Kunststoffe der Jahre 1911 bis 1969 wurde 1978 hier besprochen (*Chimia* 32, 140). Nun liegt die Fortsetzung dieser nützlichen Zusammenstellung aller in Buchform im deutschen Sprachgebiet erschienenen Publikation aus dem im Titel umrissenen Fachgebieten vor. Wie im ersten Band findet man auch in diesem neben der Liste der Titel ein Autoren- und ein ausführliches Sachverzeichnis, das alle im Titel vorkommenden Schlagworte in alphabetischer Folge enthält.

Auch dieser zweite Band ist zu beziehen bei: Schweizerische Aluminium AG, Forschung und Entwicklung, CH-8212 Neuhausen/Rheinfall.
Hs. Nitschmann

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Mn - Mangan. D2: Koordinationsverbindungen 2. Hauptredakteur: *E. Schleitzer-Rust*. 1980. 54., XXIV + 307 Seiten. Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis gebunden DM 765,-.

In Fortsetzung des ersten Bandes über Koordinationsverbindungen von Mangan wird im vorliegenden Band D2 die Beschreibung von Mangankomplexen und ihren Salzen fortgeführt. Behandelt werden in einem ersten Teil (Kapitel 9) Komplexverbindungen mit Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten sowie im zweiten Teil (Kapitel 10 und 11) Cyano-, Cyanonitrosyl-, Cyanato-, Thiocyanato- und Selenocyanatokomplexe des Mangans. Viel Raum nehmen im ersten Teil die Mangan(II)formiate und -acetate ein, die bei tiefen Temperaturen interessante magnetische Eigenschaften aufweisen und in den letzten Jahren intensiv untersucht wurden. Hier fällt die grosse Zahl der Literaturzitate aus den späteren siebziger Jahren auf (zum Teil bis 1979). Nützlich zum Einstieg in das Kapitel 9 ist ein Formelindex der relevanten Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten am Schluss des Bandes. Das im zweiten Teil wiederholt zitierte Buch von A. G. Sharpe «Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals» wird durchwegs einem Autor H. G. Sharpe zugeschrieben. Fehler dieser Art, an die man sich in der modernen wissenschaftlichen Literatur scheint gewöhnen zu müssen, sind für das Gmelin Handbuch absolut untypisch. Ausserordentlich gründliche und sorgfältige Redaktion bilden eine der Stärken des «Gmelin».

Hans U. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage, Sc, Y, La-Lu Seltenerdelemente. Teil C: Die Verbindungen. Hauptredakteur: *H. Bergmann*. 1981. 49 figs. XL + 416 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 1147,-.

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage, Sc, Y, La-Lu - Rare Earth Elements. Part D3: Coordination Compounds (Continuation). Editor: *Therold Moeller*. 1981. 42 ills. XIV + 324 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price cloth DM 793,-.

Band C8 bringt die Fortsetzung der Schwefelverbindungen der Elemente Sc, Y, La-Lu mit der Behandlung der Sulfidhalogenide, der Sulfite und der Sulfate. Mit eingeschlossen sind die entsprechenden Alkalidoppelsalze, basischen Sulfate und Äthylsulfate. Die Sulfate und Alkalisulfatometallate beanspruchen mit rund 300 Seiten den grössten Abschnitt dieses Bandes, der die Literatur bis Mitte 1980 erfasst. Hauptakzente sind strukturelle, thermodynamische und lösungsschemische Daten, die zu einem grossen Teil aus der russischen Literatur stammen. Als willkommene Ergänzung zur sorgfältig präsentierten Sammlung von Daten zu einzelnen Verbindungen findet sich am Anfang der verschiedenen Abschnitte eine prägnante Zusammenfassung.

Koordinationsverbindungen der Seltenerdelemente mit über Sauerstoff gebundenen Liganden werden im Band D3 behandelt. Die in den sieben Kapiteln zusammengestellte Information lässt sich mit folgenden Stichworten charakterisieren: Aquo-Ionen; Alkohole; Aromatische Hydroxyverbindungen; Aldehyde und Monoketone; Di- und Polyketone; Chinone; Äther und O-Heterozyklen. Die ausführliche Übersicht über Bildung, Stabilität, Struktur und spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen mit 1,3-Diketonen stellt das Kernstück dieses Bandes dar (Originalliteratur bis Mitte 1979 berücksichtigt).

Die konsequente Separation «Verbindungen» Serie C – «Koordinationsverbindungen» Serie D kann eigentlich nur noch historisch begründet werden. Die Autoren der beiden Bände haben jedoch die damit verbundenen möglichen Doppelspurigkeiten sorgfältig vermieden.
A. Ludi

Mengenberechnungen in der Chemie

Grundlagen und Praxis. Von *Werner Kullbach*. 1980. XIII + 474 Seiten, 16 Abb. und 16 Tab. Verlag Chemie Weinheim/New York. Broschur DM 48,-.

Der Unterricht in Chemie erging und ergeht sich oft im Gebrauch von Zahlenwertgleichungen, ohne dass die entsprechenden Grössengleichungen vorher aufgestellt worden wären. Gar zu oft herrscht auch Unordnung in bezug auf Einheiten: man gibt sie falsch oder im Zweifelsfall gar nicht an. Unklarheit besteht auch in bezug auf die verwendeten Begriffe wie Dimension, Zählgrösse, Verhältnisgrösse, bezogene Grösse. Völliges Durcheinander schliesslich herrscht, wenn es darum geht den Stoffmengen-Begriff korrekt zu verwenden oder etwa mit Gehaltsmassen Rechnungen anzustellen. In diesen Wust von unklaren Begriffen versucht nun *Kullbach* mit seinem Buch Ordnung zu schaffen: Es werden die Grundbegriffe klar und eindeutig definiert, wobei Schwergewicht auf die Symbolik und das Rechnen mit Grössengleichungen gelegt wird. Zentrales Anliegen ist die klare Verankerung des Stoffmengen-Begriffs mit dem «Mol» als Stoffmengen-Einheit. Dabei wird ganz klar die Notwendigkeit dargelegt, dass sich auch der etablierte Chemiker vom alten Mol-Begriff lösen sollte, zugunsten der einzig richtigen Definition als Teilchenzahl mit dem Symbol n . Begriffe wie Molzahl, Masse pro Mol oder Masse eines Mols sind in dieser Begriffswelt fehl am Platz. Ziel wäre loszukommen vom Mol als Massenbegriff und die Masse erst wieder ins Spiel zu bringen mit der Einführung der molaren Masse als Grössenquotient Masse dividiert durch Stoffmenge, wobei die Grundgleichung molare Masse eines Stoffes $A = \text{Masse des Stoffes } A \text{ dividiert durch die Teilchenzahl des Stoffes } A$, mit den SI-Einheiten kg/mol , zum Tragen kommen müsste. Analoge Überlegungen müssen auch für den Zusammenhang zwischen Masse, Volumen und Stoffmenge gemacht werden, die über die drei Intensitätsgrössen Dichte, molare Masse und molares Volumen miteinander verknüpft sind. In zwei weiteren Kapiteln werden ausführlich die praktischen Lösungen stöchiometrischer Grundprobleme und Berechnungen im Zusammenhang mit Gehaltsangaben behandelt. Dabei werden sehr instruktive Beispiele durchgerechnet und weitere als Aufgaben gestellt, deren Lösungen sich am Schluss des Buches finden. Das abschliessende Kapitel durchleuchtet den Begriff des «Äquivalents» mit der Äquivalentstoffmenge, und der Äquivalentkonzentration, wobei dargelegt wird, dass die alte «Normallösung» bald ausgespielt haben dürfte. Im Literaturverzeichnis wird auf die einschlägigen DIN-Normblätter und Gesetze hingewiesen (leider nicht auf die entsprechenden schweizerischen) wie auch auf weiter führende Literatur. Tabellarische Darstellungen der grundlegenden Grössengleichungen, ein Verzeichnis der Elemente und Angaben zur Physik von Gasen beschliessen das Werk, das zum intensiven Studium insbesondere den Lehrern und Dozenten in den Fächern Chemie und Physik aller Stufen (besonders denjenigen der Gewerbeschulen und Mittelschulen!) warm empfohlen sei. Mengenberechnungen in der Chemie und Physik dürften durch konsequente Anwendung der im Buch aufgezeigten Prinzipien viel von ihrem Schrecken bei Schülern und Studenten verlieren. Aber auch dem fertig aber nicht ganz richtig ausgebildeten Chemiker sei das Werk empfohlen, es wird ihm vielleicht dabei klar, mit wie stark verschwommenen Begriffen er bis anhin – zum Glück meist richtig – rechnete! *P. Jakober*

Advances in Biochemical Engineering. Vol. 17: Products from Various Feedstocks.

Ed. *A. Fiechter*. 1980. 57 figs., XII + 172 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price cloth DM 76,-. Biochemical engineering is an extremely broad field and for this reason the title of Vol. 17, "Products from Various Feedstocks", gives only a vague idea of the book's contents. Proceeding chapter by chapter, the first chapter by *S. Fukui* and *A. Tanaka*, "Production of Useful Compounds from Alkane

Media in Japan" (30 pages, 219 references, and 9 tables) is a compilation of Japanese work. The microbial products are classified into three groups to distinguish the influence of alkane substrates as compared with carbohydrates.

"Microbial Reactions in Prostaglandin Chemistry" (23 pages, 89 references, 14 figures). This review documents the feasibility of using microbial reactions as part of a total chemical synthesis scheme, and for transforming a prostaglandin molecule.

"Methanol as Carbon Source for Biomass Production in a Loop Reactor" by *U. Faust* and *W. Sittig* (35 pages, 113 references, 18 figures and 2 tables) is devoted to the reactor design aspects for growing methanol oxidizing bacteria. Unfortunately this chapter contains misconceptions and unconvincing arguments with respect to mass transfer. It does however contain a useful review of the literature.

"Properties and Mode of Action of Cellulase", by *Y.-H. Lee* and *L. T. Fan* (25 pages, 122 references, 3 figures and 4 tables) features an extensively detailed table of over 50 references including comments on each. Cellulase is really a system of many enzymes which act on the many different types of cellulose substrates. The field is complex and potentially very important. This review seems to be an excellent point from which to start work in this area.

"Kinetics of Hydrolysis of Insoluble Cellulose by Cellulase", by *Y.-H. Lee*, *L. T. Fan* and *L.-S. Fan* (35 pages, 64 references, 10 figures and 74 equations) reviews the various physical and mathematical models which have been used to describe cellulose hydrolysis. The review is clearly and understandably written. The reviewers conclude that the heterogeneous nature of the system make it much more complex than soluble systems. Apparently this complexity is not fully taken into account by existing models.

An author index to Vol. 1-17 is included. *Irving J. Dunn*

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Uranium, Supplement Volume C 7: Compounds with Nitrogen. Editors: *R. Keim* und *C. Keller*. 1981. 134 ills., 117 tab. XIV + 213 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis DM 629,-.

Der vorliegende Band beschreibt die Verbindungen des Urans mit Stickstoff. Das erste Kapitel befasst sich mit den binären Nitriden, von denen das Mononitrid UN als potentieller Kernbrennstoff von Reaktoren der nächsten Generation Interesse gefunden hat. Es folgen ternäre und polynäre Nitride, Oxidnitride, Amide, Imide und schliesslich die Nitrate, unter denen das $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ in den verschiedenen Hydratstufen im Vordergrund steht. Der gut abgefasste und vorbildlich gestaltete Band berücksichtigt die Literatur bis Mitte 1979. *P. Schindler*

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher

Keine Besprechung

Précis de Génie Chimique.

Von *Pierre Bachmann* und *Paul Tissot*.

Librairie de l'Université Georg & Cie. S. A.

Insulin. Chemistry, Structure and Function of Insulin and Related Hormones.

Editors: *D. Brandenburg* und *A. Wollmer*.

Walter de Gruyter & Co., Berlin/New York.

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Perkin-Elmer bringt eine Datenstation für die Thermo-Analyse auf den Markt

Mit der Thermoanalysen-Datenstation (TADS) von Perkin-Elmer stösst die Computersteuerung auch in das Gebiet der Thermo-Analyse vor. Die in der Computersprache «BASIC» programmierbare Datenstation (TADS) erhöht die Vielseitigkeit und die Flexibilität der Thermoanalysengeräte (DSC, TGA, TMA und DTA) und erleichtert zudem ihre Bedienung. Ansprechende graphische Darstellungen auf einem Bildschirm leiten die Bedienungsperson in einem leicht erlernbaren Dialog durch den Analysenvorgang. Leistungsfähige Formatierfunktionen und Datenanalysen, die auf dem Bildschirm dargestellt werden, bieten Einblick in alle Abschnitte der Analyse. Die gesamte Bildschirmanzeige kann mit einem Drucker/Plotter auf ein Blatt Papier übertragen werden. Die Daten der graphischen Darstellung können ausserdem auf einer Diskette abgespeichert werden, wo sie jederzeit abrufbar sind und weiter analysiert werden können.

Für das neue Differential-Kalorimeter DSC-2c sind Programme erhältlich wie beispielsweise für die Glasumwandlungen, Peakfläche und Temperaturen, Ableitungen sowie eine ausserordentlich wertvolle Vergleichsroutine, die sich vorzüglich für die Qualitätskontrolle eignet. Für ältere Differential-Kalorimeter des Types DSC-2 ist ein Modernisierungs-Bausatz erhältlich,



der die Kopplung an die neue Datenstation TADS ermöglicht.

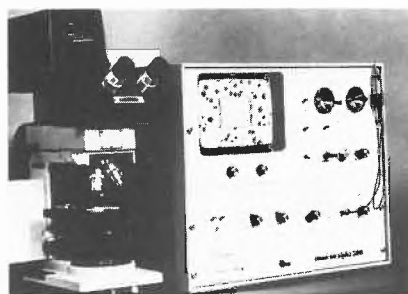
Die Datenstation kann aber auch als eigenständiger in BASIC programmierbarer Computer verwendet und auch mit andern Perkin-Elmer-Anlagen eingesetzt werden.

Leserdienst 11

Bildanalysengerät von Bausch & Lomb

Das Omnicon Alpha bietet die Leistungsmerkmale eines grossen Analysengerätes zu minimalen Anschaffungskosten. Dieser Apparat erfüllt in hohem Masse die Anforderungen zahlreicher Anwendungen, wo die folgenden 7 Grundmessungen durchzuführen sind:

An Einzelpartikeln: projizierte Länge, Feret-Durchmesser, Oberfläche einschliesslich Löcher und Oberfläche ohne Löcher. Über das Gesamtfeld: Gesamtoberfläche, gesamte projizierte Länge und Teilchenzahl.



Anwendungsbeispiele sind: Metallreinheit, ASTM-Gefüge, Autoradiographien, Kern/Zellplasma-Verhältnis, Petrischalen-Analysen, Teilchen-Zytologie, Photogrammetrie, Druckqualitätsuntersuchungen, Staubanalysen, Aerosoluntersuchungen usw.

Leserdienst 12

Neuer Motor-Antrieb für Monochromatoren, computer-compatibel

KRATOS-Schoeffel bietet nunmehr standardmässig einen neuen Motorantrieb für Monochromatoren – GMA 301 – an.

Der Einsatz digitaler Logik zur präzisen Steuerung eines Vier-Phasen-Schrittmotors setzt neue Massstäbe in punkto Genauigkeit, Reproduzierbarkeit und Vielseitigkeit. Uneingeschränkte Adaptierbarkeit an alle KRATOS-Schoeffel-Monochromatoren wie GM200, GM252 und GM252D wird gewährleistet; auch der Anschluss an Monochromatoren anderer Hersteller ist möglich.

Alle GMA301 – Motorantriebe sind computer-compatibel. Für die Scan-Richtung und Ein/Aus-Steuerung ist ein TTL-Eingang vorhanden. Sieben verschiedene Geschwindigkeiten zwischen 10 und 1000 nm/min. sind per Knopfdruck vorwählbar.



Das Gerät arbeitet in folgenden Betriebsarten:

1. Einzel-Scan, reset
2. Repetierender Scan mit schnellem Rücklauf (d.h. Scan mit gewählter Geschwindigkeit, Rücklauf mit 1000 nm/min.)
3. Zyklischer Scan und Rücklauf (d.h. Scan und Rücklauf in der selben Geschwindigkeit)
4. Increment-Scan, ohne Rücklauf
Wellenlängenbereiche, über die zu scannen ist, können in 1-nm-Schritten eingestellt werden.

Der Motorantrieb ist so ausgelegt, dass er eine kleinste Schrittweite von 0,1 nm ermöglicht. Hierdurch wird eine Wiederstellgenauigkeit von 1 Å gewährleistet.

Für diejenigen Anwender, die zum Aufzeichnen der Spektren einen XY-Schreiber verwenden, kann der GMA 301 mit einem Analog-Spannungsausgang ausgerüstet werden. Dieser steuert die Horizontal-Achse des XY-Schreibers.

Die molekulare Bauweise des GMA 301 gestattet einfache Installation im Kundenlabor.

Leserdienst 13

Reinstes, vollentsalztes Wasser direkt aus der Wasserleitung

Das unentbehrliche Vollentsalzungs-Gerät, Typ MPE d findet ihren mannigfaltigen Einsatz vermehrt in der Galvanikindustrie und der Pharma-Wasseraufbereitung. Der direkt an der Wasserleitung anzuschliessende Entsalzer produziert je nach Typengrösse bei einem mittelharten Rohwasser



zwischen fünfhundert und sechstausendachthundert Liter reinstes Wasser, bis es ins Werk zur Regeneration zurückgesandt werden muss. Die garantierte Reinwasserqualität beträgt $0,1 \mu\text{S}$. Die Überprüfung der Wasserqualität ist auf dem aufgebauten Leitfähigkeitsmessgerät ersichtlich.

Für Spezialapplikationen, wie die Herstellung von Injektionspräparaten und Infusionslösungen, oder zur Reinigung von Uhrenquartzen, kann ein Aufbereitungs-Set, bestehend aus Kreislaufpumpe und Sterilfilter zur Gewährleistung von keimarmem Wasser mitgeliefert werden.

Bei hohem Wasserverbrauch kann dem Entsalzer eine Osmose-Anlage vorgeschaltet werden, womit sich die produzierte Wassermenge aus dem Entsalzer verzehnfacht. **Leserdienst 14**

Neu! Automatisches Probenaufgabesystem Modell MSI 660

Nur wenige Mikroliter mehr als das gewünschte Einspritzvolumen werden dem Probengefäß entnommen. Mittels neuartiger Luftsegmentierung erfolgt dann der Transport der Probe zur Dosierschleife des Einlassventils. Nach jeder Einspritzung wird das gesamte System in der Gegenrichtung mit Waschflüssigkeit gespült und mit Luft ausgeblasen. Die Probe wird also unabhängig von der Einspritzzahl immer unter absolut identischen Bedingungen eingespritzt. Dadurch wird nicht nur die Reproduzierbarkeit verbessert, sondern auch die Probenverschleppung minimalisiert. Luftsaugende Spritzen besorgen den Transport der Flüssigkeit. Diese kommen nur mit chemisch inerten Materialien wie Teflon

und Edelstahl in Berührung. Kontaminationen können deshalb ausgeschlossen werden.

Für ein bestimmtes Einspritzvolumen einmal optimiert, müssen vor jeder Einspritzung nur noch Probenzahl, Anzahl Wiederholungen pro Probe und Analysendauer über das übersichtliche Tastenfeld eingegeben werden. Alles andere wird vom MSI 660 Mikroprozessor besorgt. Der jeweilige Status kann sofort auf der Anzeigetafel abgelesen werden.

Das Gerät beginnt beim Start automatisch bei Probe 1. Die Probenidentifizierung erfolgt in BCD/TTL-Logik. Andererseits kann jede Probe wahlweise eingegeben werden. Selbstverständlich kommuniziert der Autosampler MSI 660 mit den übrigen HPLC-Anlagen wie z.B. Pumpen, Gradientenprogrammern, Detektoren, Schreibern, Integratoren, und stellt alle Instrumente nach dem Probendurchlauf ab. Zeigt das System z.B. ein Überschreiten der oberen Drucklimite, wird das Einspritzen automatisch unterbrochen. **Leserdienst 15**

Perkin-Elmer stellt das neue Differential-Kalorimeter DSC-2C vor

Das neue Differential-Kalorimeter DSC-2C von Perkin-Elmer zeichnet sich im besonderen durch seine leichte Bedienbarkeit sowie durch das patentierte, wohlbekannte DSC-Messprinzip aus.

Es ist das einzige thermoanalytische Messgerät, das bei grösster Genauigkeit eine echte Leistungskompensation und eine ausgezeichnete Basislinie aufweist. Wird das Gerät mit der Datenstation TADS 101 gekoppelt, verläuft die Analyse vollständig computergesteuert und zwar einschliesslich der Gerätesteuerung, der Formatierung der Resultate, der On-line-Datenanalyse sowie der Datenspeicherung.



Das Perkin-Elmer DSC-2C hat einen Arbeitsbereich von -175°C bis $+725^{\circ}\text{C}$ und eine hohe Empfindlichkeit von $16 \mu\text{W}/\text{cm}$. Der vollständig digitalisierte Temperaturprogrammgeber ermöglicht Heiz- und Kühlgeschwindigkeiten bis zu $320 \text{K}/\text{min}$. Die Temperatur wird digital angezeigt und kann mit einer Genauigkeit von $0,1 \text{K}$ abgelesen werden. Nebst programmierbarem Heizen und Kühlen, wie dies für die Analyse von z.B. Kunststoffen und Pharmazeutika notwendig ist, erlaubt das Instrument auch Messungen unter echt isothermen Bedingungen.

Das Perkin-Elmer DSC-2C ist mit einem umfangreichen Zubehör für die Probenvorbereitung ausgestattet und in verschiedenen Ausbaustufen erhältlich.

Das universell einsetzbare Differential-Kalorimeter DSC-2C eignet sich generell für alle Laboratorien in Forschung, Entwicklung und Industrie. Mit seinem hohen Probendurchsatz und seiner Bedienungsfreundlichkeit ist es zudem für den Einsatz im Routinebetrieb sowie in der Fabrikationskontrolle prädestiniert.

Leserdienst 16

Neue Precisa-Waage

Der Hersteller der elektronischen Präzisionswaagen Precisa hat kürzlich ein weiteres Modell vorgestellt.

Es handelt sich dabei um die Serie 3000C. Mit einer Kapazität von 3000g und einer Auflösung von $0,01 \text{g}$ gehört diese zur neuesten Generation der Hochauflösenden.

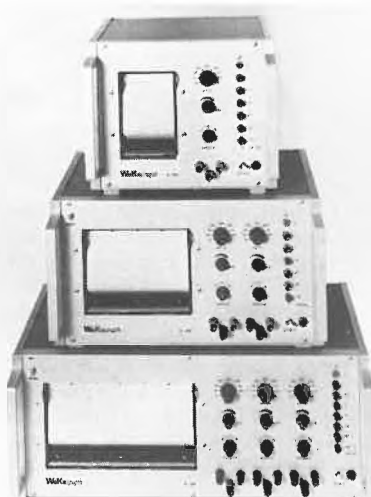


Dieses Gerät ist dank Mikroprozessor ebenfalls mit integrierter Nettototal- und Zählfunktion verfügbar. Nach wie vor wird als Exklusivität zusätzlich die Einwägehilfe/Kapazitätsanzeige offeriert. Dank einem neuen digitalen Datenausgang sind praktisch alle Zusatzgeräte anschliessbar. Als Qualitätsausweis für dieses Schweizerprodukt steht sicher auch die einmalige 2-Jahres-Garantie, welche weltweit gilt.

Leserdienst 17

Wekagraph-Schnellschreiber

Die WK-Schnellschreiber sind als Laborgeräte im Gehäuse oder als Einbaugeräte mit 1–8 Kanälen erhältlich. Der Thermo-schreiber kann $0-100 \text{Hz}$ darstellen. Seine Messbereiche sind $10 \text{mV}/\text{cm}$ bis $2 \text{V}/\text{cm}$ in 8 fixen Stufen, und alle Zwischenbereiche sind mit einem Abschwächer einstellbar. Die Schreibbreite beträgt $50, 80$ oder 100mm .



Ereignis- und Zeitmarkierer sind zu jedem Schreiber, den es in 14 verschiedenen Ausführungen gibt, erhältlich.

Alle Schreibmodelle sind auch als Einbaugeräte für OEM-Kunden verfügbar.

WK-Schnellschreiber sind ein Schweizer Produkt und zeichnen sich durch hohe Zuverlässigkeit aus.

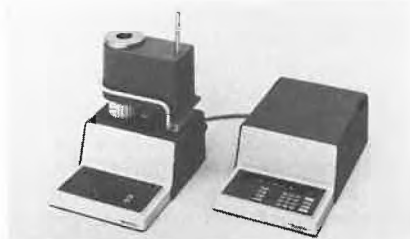
Leserdienst 24

Neues Thermoanalysensystem Mettler TA 3000

Eine völlig neu konzipierte, vor kurzem vorgestellte Geräteserie: die Kombination von Mess- und Auswert-System. Jede Analyse wird vollautomatisch durchgeführt bis zur digitalen Auswertung der Messkurve von differenzkalorimetrischen, thermogravimetrischen und thermomechanischen Messungen.

Leistungsschwerpunkte:

- Temperaturauflösung 0,1 Grad Celsius
- Kalorimetrische Auflösung 50 Mikrowatt



Thermoanalysensystem für TMA

- Gravimetrische Auflösung 1 Mikrogramm
- Dilatometrische Auflösung 5 Nanometer
- Temperaturprogramme: beliebig programmierbar
- Auswertprogramme: 16
- Methodenspeicher: 15
- Schnittstelle für Datentransfer
- Geringer Platzbedarf, Robustheit auch gegenüber ungünstigen Umweltbedingungen, einfache Handhabung: dezentraler Einsatz direkt am Ort des Geschehens.

- Thermogravimetrische Analysen mit außergewöhnlich hoher Messgenauigkeit (hier werden die Erfahrungen aus der Mettler Mikrowaagentechnologie ausgenutzt).
- Ungewöhnlich günstiges Preis-/Leistungsverhältnis
- Temperaturbereich - 170 bis + 1000 Grad Celsius.

Anwendungsbeispiele:

Kunststoff-Industrie: Bestimmung von Aushärtungsgraden, Erweichungstemperaturen, Stabilitäten, Kristallinitäten, Mischungsverhältnisse, Vernetzungsreaktionen.

Chemische Industrie: u. a. sicherheitstechnische Untersuchungen, Bestimmung von Zersetzungstemperaturen und Zersetzungswärmen von Produkten, die einer Wärmebehandlung unterzogen werden müssen. Daraus lassen sich z. B. die maximal zulässigen Verarbeitungs- und Lagertemperaturen ableiten.

Pharmazeutische Industrie: Reinheitskontrolle von Wirkstoffen sowie Untersuchung unterschiedlicher Kristallmodifikationen - Polymorphie -, da häufig nur bestimmte Modifikationen physiologisch wirksam sind.

Metallindustrie: Untersuchungen von Kristallumwandlungen und thermischen Längenausdehnungen.



Thermoanalysensystem für DSC

Hier werden Temperaturbereiche bis über 1000 °C gefordert, wofür Mettler ebenfalls spezielle Messverfahren anbieten kann.

Mineral- und Baustoffindustrie: Charakterisierung der Materialien im Hinblick auf Beschaffenheit und Zusammensetzung.

Gummi-Industrie: Bestimmung des Gehaltes an den diversen Elastomeren, an Russ und mineralischen Füllstoffen von Gummimischungen.

Fahrzeugbau: Thermoanalytische Untersuchungen, um Verbundwerkstoffe (Metall/Kunststoff) optimal aufeinander abzustimmen.

Leserdienst 25

Luwa übernimmt Heine-Zentrifugenprogramm

Die zur Luwa-Gruppe gehörende Luwa-SMS GmbH in Butzbach/BRD übernahm auf den 1. Juni 1981 das gesamte Zentrifugenprogramm der Gebr. Heine GmbH & Co KG in Viersen/BRD. Damit diversifiziert der Geschäftsbereich Verfahrenstechnik der Luwa in das breite Gebiet der mechanischen Verfahrenstechnik. Das

Know-how von Heine wurde in die neugegründete Vertriebsfirma Luwa-Heine GmbH in Viersen/BRD eingebracht. Der Auftragsbestand wird noch von der früheren Heine GmbH im Auftrag der Luwa-SMS abgewickelt. Die Fertigung wird jedoch sukzessive ins Werk der Luwa-SMS verlagert. Durch verstärkte Entwicklung und intensivere Marktbearbeitung soll die Marktstellung der Heine-Zentrifugen weiter ausgebaut werden. Die internationale Luwa-Vertriebsorganisation bietet hierfür gute Voraussetzungen. **Leserdienst 26**

Neuer HPLC-Detektor mit variabler Wellenlänge von Shimadzu

Das neue Shimadzu Digital-UV-Photometer Modell 120 kann mit einer HPLC-Zelle (8 µl), Druckfestigkeit 150 bar, ausgerüstet werden.



Nebst den hervorragenden Spezifikationen Wellenlängenbereich 200-1000 nm, spektrale Bandbreite 7 nm, Messbereich 0-100 %T, 0-2 Abs., 0-3 Abs., Konzentration - ist das Modell UV-120 auch sehr preiswert. **Leserdienst 27**

Neue Firmenschrift

Kratos-Katalog

In einem neuen, 28seitigen Katalog informiert KRATOS-Schoeffel ausführlich über seinen Produktbereich:

Bogenlampen, Lampengehäuse, Stromversorgungen für Bogenlampen und Zubehör. Alle Komponenten eines Bogenlampensystems (bis 7000 W) werden ausführlich beschrieben. Weitere Teile des Kataloges befassen sich mit monochromatischem Licht und Solar-Simulation.

Die Spezifikationen der KRATOS-Schoeffel-Geräte werden hervorragend ergänzt durch Tabellen über die spektrale Lichtausbeute von Xenon-, Xenon-Mercury- und Mercury-Bogenlampen, durch Anleitungen und Tips für die Strahlführung und Fokussierung.

Im einzelnen werden folgende Anwendungsgebiete behandelt: Spektrophotometrie, Fluoreszenz, Tests unter UV-Bedingungen, Solar-Simulation, Reflektionsuntersuchungen, Reaktionschemie, Hochintensitäts-Beleuchtungsanlagen.

Der Katalog ist kostenlos erhältlich mit: **Leserdienst 28**

Chemie-Wirtschaft

10jähriges Jubiläum eines Schweizer Dienstleistungs-Laboratoriums

In diesem Jahr feiert das chemisch-analytische Untersuchungslabor rob. ehrismann ag, Hauserstrasse 53, CH-5200 Windisch, sein 10jähriges Bestehen.

Das neutrale, unabhängige, privatwirtschaftlich betriebene Laboratorium nimmt eine Vielzahl chemischer Untersuchungsaufträge eines fachlich breitgefächerten Kundenkreises entgegen.

Schwerpunkte des Arbeitsprogrammes bilden u.a. DC-, GC-, UV/VIS-, IR-, NMR-, AAS-, DTA- und mikroelementaranalytische Untersuchungen sowie diverse Materialprüfungen.

Da die rob. ehrismann ag versucht, möglichst vielen Industriebranchen offenzustehen, beziehen sich die Untersuchungsaufträge z.B. auch auf die Ermittlung der Zusammensetzung unbekannter Verbindungen, Qualitätskontrollen chemischer, pharmazeutischer und technischer Produkte, Identitätsprüfungen, Gehaltsbestimmungen, die Ausarbeitung von Analysenvorschriften, den Nachweis von Spurenelementen und die Bearbeitung betriebsspezifischer, chemischer Probleme.

Im einzelnen kann es sich dabei um Aminosäurebestimmungen, Analysen von Fettsäuren, pharmazeutischen Wirk- und Hilfsstoffen sowie Spezialitäten, Lösungs-, Binde- und Reinigungsmitteln, Tensiden, Kunststoffen, Harzen, Weichmachern und Metallen handeln.

Auf dem Sektor der Elementaranalysen wird mit wenigen Milligramm Ausgangssubstanz durch Verbrennungsanalysen der exakte Gehalt an CH, O, N, S, P, Cl, Br, J und F bestimmt.

Die Aufträge zur Materialprüfung umfassen die Bestimmung chemisch-physikalischer Daten, Schmelzpunkte von Kunststoffen und Metallen mit ca. 20 mg Probe bis 500°C, Prüfungen der Stabilität und Kristallinität von Kunststoffen, Messungen der Härte von Kunststoffen und Metallen, der Leitfähigkeit, des Widerstandes und der elektrischen Durchschlagsfestigkeit, Präparation und mikroskopische Prüfung von Metallschliffen, Korrosionsteste, Klimatisierungen, mikrophotographische Mono-Aufnahmen im Stereo- und Normalmikroskop bis 1000fach vergrössert, etc.

Ausserdem können die neutrale Beurteilung von Schadenfällen, Qualitätskontrollen sowie chemische Expertisen und Consultingaufgaben in Auftrag gegeben werden.

Grundsätzlich stellt das Labor sein Dienstleistungsangebot allen Interessenten zur Verfügung. Zur Hauptsache werden die Laboruntersuchungen von Firmen beansprucht, die

– selbst apparativ nicht genügend ausgerüstet sind,

- kapazitätsmässig überlastet sind,
- über zu wenig Fachpersonal verfügen,
- nur sporadisch mit chemisch-analytischen Aufgaben konfrontiert werden,
- ihre Rohstoffe, Zwischenprodukte und Erzeugnisse sporadisch oder kontinuierlich von einer neutralen, unabhängigen Instanz kontrollieren lassen wollen und
- die zur Kontrolle ihrer Forschungsergebnisse spezielle wissenschaftliche Analysemethoden einsetzen müssen.

Vor der Einsendung der Untersuchungsproben kann eine Offerte mit den üblichen Konditionen eingeholt werden. Abgesehen von einigen Routineanalysen werden die Untersuchungskosten nach dem zu leistenden Zeitaufwand berechnet.

Dank seiner langjährigen Erfahrung und der Mitarbeit von wissenschaftlichen Experten verschiedenster Fachbereiche, wird das Laboratorium für chemisch-analytische Untersuchungen, rob. ehrismann ag, CH-5200 Windisch, auch im zweiten Jahrzehnt seines Bestehens das Tätigkeitsprogramm beibehalten und den Bedürfnissen seiner Auftraggeber anpassen können.

Die deutsche Chemie sieht neue Aufgaben

Die jeweils anlässlich der Hannovermesse stattfindende internationale Pressekonferenz des Verbandes der Chemischen Industrie (VCI) der Bundesrepublik nahm der Vizepräsident Dr. H.-J. Langmann in diesem Jahr zum Anlass, die «neuen Perspektiven» der Chemie vorrangig zu behandeln und das 1980 erreichte Wachstum von + 5,2% auf 107,7 Mrd. DM nur zu streifen. Denn die Chemie beginnt sich zu wandeln, sich Anschlussgebiete zu eröffnen und zur Lösung von Problemen beizutragen, mit denen sich die rohstoffarme, lohnkostenintensive und umweltbewusste Bundesrepublik auseinandersetzen hat. Das hat auch für die Schweiz Gültigkeit, deren Chemie auf gleichem, hohem Niveau steht, für die dieselben Voraussetzungen gegeben sind und daher einen Blick über die Grenze interessant machen.

In der Entwicklung neuer Materialien und Werkstoffe sind Schwerpunkte bei Technischen Kunststoffen, in der Membrantechnologie, bei Verbund- und Hochtemperaturwerkstoffen und bei elektronischen und optischen Materialien erkennbar. Spezialkunststoffe mit «massgeschneiderten» Eigenschaften können in vielen Bereichen Gewicht und Energie sparen. Schaumkunststoffe werden weiterentwickelt werden und den wachsenden Ansprüchen an Gewichtsersparnis und Dämmvermögen nachkommen.

Vielfältige Einsatzmöglichkeiten bieten neue Produkte aus Rein-Kohlenstoff, wie etwa Kohlenstoffasern, Schaumkohlenstoffe oder glasartiger Kohlenstoff. Alle sind extrem leicht, unter Luftabschluss hochtemperaturbeständig, sie erreichen äusserste Festigkeitswerte und vertragen sich mit organischem Gewebe. Kohlenstoffasern werden als Verstärkungsmaterial zunehmend Glasfasern ersetzen (Flugzeugbau; der Boeing-Prototyp B 767 enthält bereits 1 t Kohlenstoffasern); in der Medizin werden sie als künstliche Sehnen, Carbonvliese als Gewebeersatz und Carbonsglas als Knochenersatz neue Therapiemöglichkeiten eröffnen.

Noch am Anfang: Flüssigkeitskristalle. Im Instrumentenbau bieten sie beträchtliche Vorzüge, vorrangig sehr wenig Energie und guten Kontrast. Das Spektrum reicht von Uhren bis zu Flugzeuginstrumenten, von der Werbung bis zu Verkehrsanzeigetafeln. Die Halbleitertechnologie, die Herstellung von Solarzellen und die Fabrikation spezieller Gläser stellen hohe Anforderungen an die Reinheit der chemischen Substanzen. Die Chemie entwickelte analytische Verfahren, die sich in früher für unmöglich gehaltenen Nachweisgrenzen bewegen.

Aus minderwertigen, kohlenstoffreichen Verbindungen, die sich normalerweise nur noch für die Energieerzeugung eignen, kann Wasserstoff gewonnen werden, dem eine zentrale Bedeutung in der Petrochemie zukommt, in der Herstellung von Stickstoffdünger und in der späteren Kohlechemie. In der Zukunft werden es chemische Systeme ermöglichen, Energie mit minimalem Verlust über grosse Entfernung zu transportieren und sie auf einem Temperaturniveau zur Verfügung stellen, das eine Einkoppelung in industrielle Prozesse interessant machen.

Völlig neue Perspektiven für die 80er und 90er Jahre ergeben sich aus dem raschen Fortschritt der Biologie, insbesondere der Mikrobiologie, und der Eiweissforschung. Mit der vertieften Kenntnis biologischer Vorgänge werden sich Prozesse in der kleinstmöglichen chemischen Operationsbasis, in der Zelle selbst, vollziehen. Solche biologische Verfahren werden künftig sowohl zur Herstellung von Pharmawirkstoffen, wie Steroide, Insulin, Vitamine usw. dienen als auch die grosstechnische Produktion von Single-Cell-Protein und von speziellen Aminosäuren ermöglichen.

Auf dem Gebiet der Immunologie wird nach einem Schlüssel für die Bekämpfung der Tumorkrankheiten und der Virusinfektionen geforscht. Grosse Hoffnung setzt die deutsche Chemie auf einige Peptidhormone und Neurotransmitter. Körper-eigene Substanzen könnten über das Gehirn- und Nervenzentrum die Regulierung von Stoffwechsel- und Hormonstörungen Wirklichkeit werden lassen. JD

Forschung, Wissenschaft

Alternatives Verfahren zur Herstellung von Aluminium*

W. Richarz

Technisch-chemisches Laboratorium der ETH Zürich, CH-8092 Zürich

Abstract

Presently, alumina is industrially produced by the *Bayer* process and then reduced electrolytically in the *Hall-Héroult* process. Major disadvantages of the conventional processes are the dependence on bauxite mining countries, loss of sodium hydroxide with the silica content of the bauxite and high energy consumption in the *Hall-Héroult*-process.

The most promising alternative route for the production of aluminium is a process where aluminium chloride is formed and in a subsequent step electrolysed. A direct chlorination with a CO/Cl_2 mixture avoids the earlier proposed use of carbon as reducing agent. Results of the measurement of reaction rate for this chlorination of alumina are reported.

1. Einleitung

Der weltweite Trend in der industriellen Produktion, Energie zu sparen und umweltfreundliche Prozesse zu bevorzugen, hat auch vor dem Verfahren zur Herstellung von Aluminium nicht Halt gemacht. Hier geht es speziell um die Vermeidung von Emissionen, das Einsparen elektrischen Stroms und um das Problem der Verfügbarkeit der Rohstoffe. Der seit bald hundert Jahren benützte *Hall-Héroult*-Prozess zur Elektrolyse von reiner Tonerde und der *Bayer*-Prozess zur Herstellung dieser Tonerde weisen beide verschiedene Mängel auf, die zu grossen Anstrengungen in Forschung und Entwicklung geführt haben. Unseres Wissens ist es aber heute immer noch der einzige Prozess zur gross-technischen Herstellung von Aluminium aus aluminiumhaltigen Rohstoffen.

2. Bedeutung von Aluminium als Werkstoff

Aluminium ist kein «altes» Metall, sonst müssten unsere Schüler neben der Bronzezeit und Eisenzeit auch noch die «Aluminiumzeit» in ihren Aufsätzen beschreiben. Wenn es auch hinter Sauerstoff und Silizium mit 7,5% das häufigste Metall der Erdkruste ist, Ozeane und Atmosphäre eingeschlossen (Tabelle 1), hat es erst mit Beginn des 20. Jahrhunderts eine grössere Bedeutung als Werkstoff erlangt, als die Reduktion des Aluminiumoxids gelang [1]. In der Natur kommt es nämlich nie rein, sondern immer nur als

Tabelle 1: Zusammensetzung der Erdkruste (inkl. Ozeane und Atmosphäre) [1] in % des Gesamtgewichts.

O_2	49,4	Ca	3,4
Si	25,8	Na	2,6
Al	7,5	K	2,4
Fe	4,7	Mg	1,9

Alle anderen Elemente zusammen 2,3% (jedes allein aber unter 1%).

Oxid vor, dessen Reduktion viel Energie und ein grosses technisches «Know-how» benötigt, das bis ins 19. Jahrhundert nicht bekannt war.

Erst 1824 hat *Oersted*, vermutlich als erster, durch die Reduktion von Aluminiumchlorid mit Kaliumamalgam ein unreines Aluminiumpulver hergestellt [2].

Drei Jahre später stellte *Wöhler* ebenfalls das pulverige Metall her, doch erst 1845 konnte er es in kompakter Form und rein durch Überleiten von Aluminiumchlorid über Kalium gewinnen. 1854 gelang es dann *Sainte-Claire Deville* in Frankreich und *Bunsen* in Deutschland, Aluminiumchlorid elektrolytisch zu reduzieren. Diese Laborverfahren waren Anlass zur Untersuchung der Eigenschaften des Metalls und zur Entwicklung des heute noch gebräuchlichen Produktionsverfahrens.

Es wurde ermöglicht durch die voneinander unabhängige Erfindung der elektrolytischen Reduktion von Aluminiumoxid im Jahr 1886 durch *Paul-Louis Héroult* in Frankreich und *Charles Hall* in den USA. Sie reduzierten das in Natriumaluminiumfluorid gelöste Oxid in einer offenen Wanne, wobei sich Aluminium als Schmelze an der Bodenkathode abschied, während die Kohleanode mit dem gebildeten Sauerstoff wegoxidierete und laufend ersetzt werden musste.

Die Produktion von Aluminium stieg in der Folge stetig an und erreicht heute eine Höhe von fast 15 Mio Tonnen pro Jahr [1]. Wegen seiner physikalischen Eigenschaften wird seine Bedeutung als Werkstoff voraussichtlich noch weiter im gleichen Tempo zunehmen. Als Werkstoff besitzt Aluminium einige wertvolle Eigenschaften: neben dem Konkurrenzmaterial Stahl, dessen mechanische Festigkeit von speziellen Aluminiumlegierungen übertroffen wird [3], wird es wegen seines geringeren spezifischen Gewichts im Bauwesen und in der Industrie immer mehr eingesetzt. Die Oxid-

* Vortrag gehalten in Lausanne am 25.2.1981, für die Société Vaudoise des Sciences Naturelles (section chimie).

bildung an der Oberfläche schützt es vor Korrosion und seine mit Kupfer vergleichbare Leitfähigkeit sichert ihm auch in der Elektroindustrie immer weitere Einsatzfelder. Titan und Magnesium sind als Leichtmetalle neben den Kunststoffen die grössten Konkurrenten, weisen aber alle irgendwelche Nachteile auf (z.B. Petrochemiebasis der Kunststoffe), so dass die Verbrauchskurve für Aluminium sicher noch ansteigen wird.

Weshalb nun alternative Produktionsverfahren? Der heute angewandte Prozess wurde verschiedentlich verbessert, birgt aber einige kritische Stellen, die eine Suche nach Alternativen rechtfertigen.

Zum besseren Verständnis sollte das heute gebräuchliche Verfahren näher erläutert werden.

3. Das Bayer-Hall/Hérault-Verfahren

Das heute in der Weltproduktion übliche Bayer-Hall/Hérault-Verfahren zur Herstellung von Aluminium basiert auf dem Aluminiumerz Bauxit. Dessen Name geht auf eine früher wichtige Lagerstätte in der Nähe des südfranzösischen Städtchens Les Baux zurück.

Tabelle 2: Mittlere Zusammensetzung eines Bauxits (bei 1500 K kalziniert)

Al_2O_3	40–65 Gew. %
Fe_2O_3	2–30
SiO_2	1– 7
TiO_2	0– 6

Bauxit enthält nach der Kalzinierung bei 1500 K etwa 40–65 Gew. % Aluminiumoxid neben variablen Mengen Eisen-, Silizium- und Titanoxid (Tabelle 2). Für den jetzigen Produktionsrhythmus sind zwar noch genügend Bauxitlagerstätten bekannt, die Förderländer in der Dritten Welt tendieren aber immer mehr zu einer Weiterverarbeitung im eigenen Land [1, 4, 5], was zu einer Verteuerung der Tonerde, des reinen Aluminiumoxids, führt. Die Hauptvorkommen, vielleicht mit Ausnahme derjenigen von Australien, liegen zudem in Gebieten politischer Unstabilität (Tabelle 3).

Tabelle 3: Wichtigste Bauxit-Fördergebiete [1] (Stand 1980)

Australien (Gove)	30 · 10/ t/Jahr
Südamerika, Karibik (Jamaika, Brasilien)	25
Afrika (Guinea, Kamerun)	15
Asien (Indien)	6
Europa/USA	9
Übrige	15

Das Aluminiumoxid wird aus dem Bauxit durch den bekannten BAYER-Prozess gewonnen (Abb. 1). Der Bauxit wird mit verdünnter Natronlauge bei 8–10 bar und 160–240°C hydrothermal während 6–8 Stunden aufgeschlossen und der nicht filtrierbare Löserückstand im Schwereindicker während 15–25 Stunden bei 90°C durch Sedimentation abgetrennt. Dieser abge-

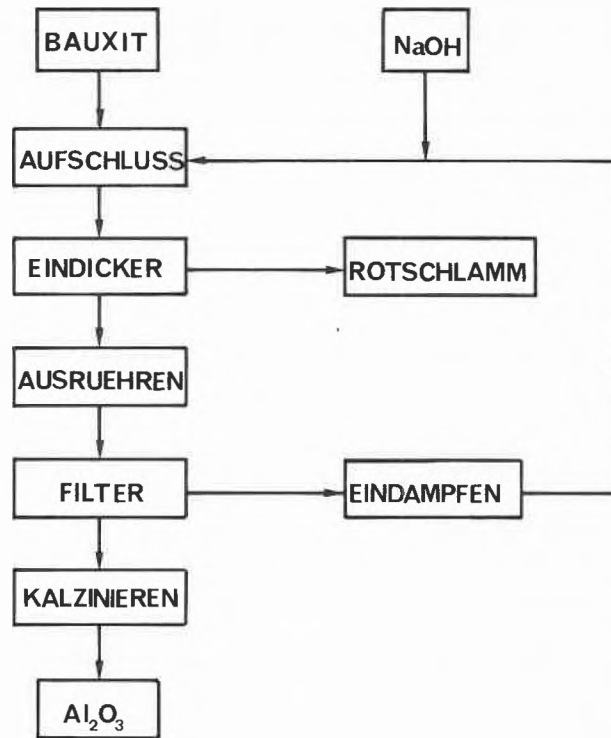


Abb. 1: Schema des Bayer-Prozesses zur Herstellung von Tonerde [2].

trennte Rotschlamm enthält hauptsächlich Eisenoxide und auch noch Natrium-Aluminium-Silikate. Wegen des langsamen Absetzens ist dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Verfahren und bedingt grosse Apparatolumina. Daneben ist der Rotschlamm für einen gewissen Natronlaugeverlust verantwortlich und bildet ein Deponieproblem, denn pro Tonne erzeugte Tonerde fallen 1–2 t feuchter Rotschlamm an. Die heisse Aluminatlauge wird nach einer Nachfiltration auf 50–60°C abgekühlt und mit Aluminiumhydroxid angeimpft. Während dieses Ausrührens der übersättigten Lösung, das bis zu 120 h dauern kann und wiederum Apparatolumen benötigt (bis 100 m³ pro Tonne Al₂O₃), fällt der grösste Teil des Aluminiumhydroxids aus, wird im Vakuumtrommelfilter abfiltriert und anschliessend zur Tonerde Al₂O₃ kalziniert. Die vom vielen Waschwasser verdünnte Dünnlauge muss eingedampft und wieder in den Aufschlussprozess zurückgeführt werden. Die Tonerde wird anschliessend im offenen Hall-Hérault-Ofen in 90 Gew. % Kryolith (Na₃AlF₆) gelöst und bei ca. 980°C elektrolysiert [6, 7, 8]. Der eutektische Punkt des quasibinären Gemisches von Al₂O₃ und Na₃AlF₆ liegt bei 960°C, während reine Tonerde erst bei 2040°C schmilzt. Die Vorräte an natürlichem Grönlandkryolith sind erschöpft; somit muss Kryolith aus Flussspat über Fluorwasserstoffsäure hergestellt werden. Als Anode dienen meist diskontinuierlich aus Petrolkoks vorgebrannte Blöcke, wobei pro Tonne Aluminium ca. 0,5 t hochwertiger Petrolkoks verbraucht wird. Dieser abbrennende Koks

bindet die an der Anode entladene O^{2-} -Sauerstoffionen und verlässt als CO/CO_2 Gasgemisch den offenen Ofenraum. Wegen der mitgerissenen Komponenten (wie HF, Fluoride und Staub) müssen diese Gase durch aufwendige Verfahren gereinigt werden.

Der Energieverbrauch für die Elektrolyse beträgt je nach anodischer Stromdichte 13–17 kWh/kg Al, die Stromausbeute erreicht ca. 85–95%. Wegen des grossen Wärmeverlustes des Ofens, der ebenfalls durch elektrische Energie aufgebracht werden muss, liegt die elektrische Energieausnutzung für die Elektrolyse aber nur bei 40–50% [6].

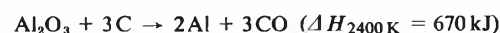
Zusammenfassend können folgende Probleme und auch Nachteile des heutigen Bayer-Hall/Héroult-Verfahrens aufgeführt werden:

- eine grössere Abhängigkeit von Bauxitförderländern
- die langsamen Verfahrensschritte im Bayer-Prozess
- das Rotschlamm-Deponieproblem
- Verfügbarkeit elektrischer Energie
- die Emission aus offenen Hall-Héroult-Öfen
- die grossen Wärmeverluste und damit der schlechte Nutzungsgrad der elektrischen Energie im Elektrolyseofen.

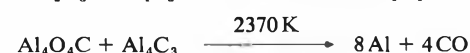
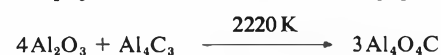
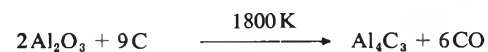
4. Alternative Prozesse

Die aufgeführten Nachteile des Bayer-Hall/Héroult-Prozesses haben dazu angeregt, nach anderen Verfahren zur Aluminiumproduktion zu suchen. Im Lauf der letzten 25 Jahre ist etwa ein Dutzend verschiedener Prozesse und Varianten vorgeschlagen, patentiert und z.T. auch in der Praxis untersucht worden. Auf die Wichtigsten soll hier kurz eingegangen werden.

Ideal wäre die einstufige direkte Reduktion von Aluminiumoxid mit Kohlenstoff, die thermodynamisch möglich ist:

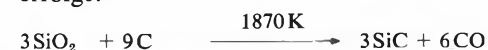


Die Reaktion läuft aber über das Aluminiumcarbid und -oxycarbid als Zwischenprodukte ab, wobei die Reaktionskinetik dieser Einzelschritte noch wenig geklärt ist [9, 10, 11, 12].



Es werden Temperaturen von über 2370 K benötigt, weil erst dann reines Aluminium gebildet wird. Die hohe Reaktionstemperatur und damit der grosse Energiebedarf sowie die auftretenden hochviskosen und korrosiven Schmelzen haben bisher eine technische Realisierung verhindert.

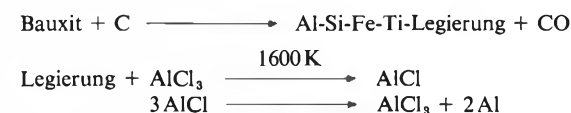
Etwas weniger hohe Temperaturen werden benötigt, wenn die Reduktion in Gegenwart von Siliziumdioxid erfolgt:



Das bei 1870 K gebildete Siliziumcarbid reduziert das Aluminiumoxycarbid bereits bei 2220 K. Neben den hochviskosen Schmelzen ist aber bei dieser Prozessvariante die Tatsache von Nachteil, dass nicht reines Aluminium, sondern eine, allerdings technisch verwendbare, Aluminium-Silizium-Legierung resultiert.

Mehrere Verfahren reduzieren das Aluminiumoxid indirekt, indem zuerst eine Zwischenverbindung mit einem anderen Element hergestellt wird. Darunter gehört auch das von kohlenstoff-beschichteter Bayer-Tonerde ausgehende Aluminiumchlorid-Verfahren, das von ALCOA Mitte der siebziger Jahre in einer später auf eine Kapazität von 30000 Tonnen pro Jahr erweiterten Kleinanlage zur technischen Reife gebracht wurde [13, 14].

Das Subchloridverfahren nach Gross, das ursprünglich als Reinigungsprozess entwickelt worden war, geht von einem gesinterten Gemisch von Kohle und Bauxit aus, das nach einer Reduktion im Elektroofen ein mit Silizium und den anderen in Bauxit vorhandenen Metallen verunreinigtes Aluminium ergibt [15, 16]. Diese Legierung wird bei 1600 K mit $AlCl_3$ -Dampf zum Subchlorid umgesetzt und letzteres zerfällt exotherm beim Abkühlen zu Aluminium und dem Trichlorid, das recirculiert wird:



Probleme bringt der hohe Energiebedarf im Elektroofen für die Herstellung der Legierung durch die Reduktion mit Koks. Analog dem Subchloridverfahren wurde ein Subsulfidverfahren [17] vorgeschlagen, dessen Wirtschaftlichkeit stark von der Möglichkeit der Aluminiumtrisulfidherstellung abhängig sein wird.

Andere Prozesse, die technisch oder wirtschaftlich wenig interessant sind oder deren Anwendbarkeit noch abzuklären ist, sind z. B. die Bildung von Aluminiumnitrid [18] mit Kohlenstoff und Stickstoff und dessen Zersetzung, die Bildung von Aluminiumtrisulfid [19, 20] und dessen Elektrolyse, oder der bekannte technisch aber nicht verwendete Toth-Prozess, in dem $AlCl_3$ mit metallischem Mangan reduziert wird [13, 21].

5. Das Aluminiumchlorid-Verfahren

Die Tendenz in der Suche nach neuen Verfahren zur Herstellung von Aluminium ist die Vermeidung der Reinigungsprozesse der Tonerde (Bayer-Verfahren) und deren Elektrolyse. Ein mögliches Alternativverfahren, das weniger hohe Ansprüche an den Rohstoff stellt, bietet sich im Aluminiumchlorid-Verfahren. Danach wird das Aluminiumoxid im Erz chloriert und durch partielle Kondensation von den anderen Metall-

chloriden abgetrennt. Bei der folgenden Elektrolyse bei 1000 K in einem äquimolaren Gemisch von Natrium- und Lithiumchlorid wird neben dem metallischen Aluminium auch elementares Chlor gebildet, das in den Chlorierungsprozess zurückgeführt werden kann [24]; ein Chlorverlust durch die Bildung anderer Metallchloride muss wieder ersetzt werden. Die Menge dieser Metallchloride hängt primär von der Art des gewählten Rohstoffes ab. Geht man in einer ersten Phase von Bayer-Tonerde aus, d.h. toleriert man den Bayer-Prozess noch und ersetzt nur die Schmelzfluss-elektrolyse im Hall-Héroult-Ofen durch die Elektrolyse von Aluminiumchlorid, so fällt das Trennproblem der Metallchloride weg. An Vorteilen wird gewonnen: keine abbrennenden Elektroden und damit geschlossene Zellen und keine Fluoremission, daneben aber auch ein um ca. 30% geringerer Stromverbrauch. Dies sind zwei nicht zu unterschätzende Argumente.

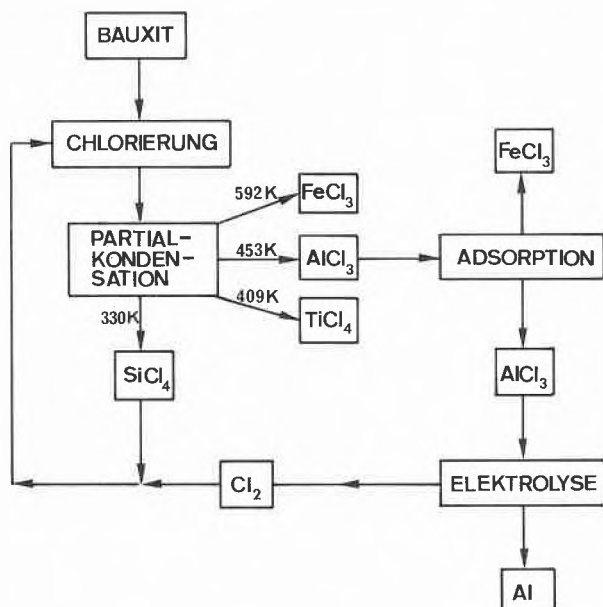


Abb. 2: Chlorierung von Bauxit und Trennung der Metallchloride.

Sobald in einer zweiten Phase auch der Bayer-Prozess weggelassen und direkt Bauxit chloriert wird, stellt sich das Problem der Trennung der Metallchloride (Abb. 2). Eine selektive Chlorierung des Aluminiumoxids (auch wenn thermodynamisch nicht unmöglich) konnte bisher in der Praxis nicht durchgeführt werden. Je nach Art des Rohstoffes fällt also ein Chloridgemisch an, das aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte durch eine Partialkondensation aufgetrennt werden kann. Der Unterschied in der Kondensationstemperatur von Eisenchlorid und Aluminiumchlorid beträgt zwar rund 40 K, doch ist eine vollständige physikalische Entfernung von Eisenchlorid in der Praxis nicht möglich, so dass mit den grossen Mengen Aluminiumchlorid immer auch noch etwas Eisenchlorid abgeschieden wird. Durch einen selektiven Interkalationsprozess in Gra-

phit kann aber der Eisengehalt des Aluminiumchlorids auf ein tolerierbares Mass hinuntergedrückt werden. Titantetrachlorid ist ein gesuchtes Produkt für die Titandioxidherstellung, während das Siliziumtetrachlorid zusammen mit dem Chlor aus der Elektrolyse rezirkuliert werden kann und eine weitere Chlorierung des Siliziumdioxids im Rohstoff unterdrückt.

Eine andere Art der Entfernung des Eisens ist die vorgängige Enteisung des Rohstoffes vor der Chlorierung. Die selektive Chlorierung von Eisenoxid, das meist in der Form von Hämatit Fe_2O_3 oder auch Magnetit Fe_3O_4 vorliegt, ist nicht möglich. Durch eine Vorreduktion mit Wasserstoff gewonnenes metallisches Eisen kann jedoch leicht chloriert und dadurch vor der Chlorierung des Aluminiumoxids entfernt werden [22]. Es muss aber das Endziel der Bemühungen sein, neben dem heute noch wichtigsten Rohstoff Bauxit auch einheimische Tone verarbeiten zu können. Damit wäre die westliche Welt einem Preisdiktat der Bauxitförderländer entzogen. Tone haben einen geringeren Aluminiumoxidanteil und dafür einen höheren Siliziumdioxidgehalt (Tabelle 4). Anhand wirtschaftlicher Überlegungen wird im Einzelfall zu prüfen sein, welche Rohstoffe noch verarbeitet werden können, doch ist z.B. bekannt [4, 23], dass jetzt schon in der UdSSR, die über zu wenig qualitativ hochwertige Bauxitlagerstätten verfügt, Alunit $(\text{K Al}_3 (\text{OH})_6 (\text{SO}_4)_2)$ mit 16–18% Al_2O_3 und Nephelin-Konzentrate $(\text{K Na}_3 (\text{AlSO}_4)_4)$ mit 25–30% Al_2O_3 verarbeitet werden. Ein Hauptproblem bildet dabei die geringe Reaktionsgeschwindigkeit bei der Chlorierung, so dass z.T. noch das Bayerverfahren angewandt wird, doch kann durch eine geeignete thermische Vorbehandlung der aluminiumchloridhaltigen Erze oder auch der Tonerde die spezifische Oberfläche und damit die globale Reaktionsgeschwindigkeit der Chlorierung stark beeinflusst werden.

Tabelle 4: Zusammensetzung verschiedener Rohstoffe

	Tonerde	Gew. % Bauxit (1500 K)	Kaolin (1500 K)
Al_2O_3	100	40–65	40
Fe_2O_3		2–30	0,75
TiO_2		0–6	0,95
SiO_2		1–7	56
Kaolinit	$\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 2$		
Montmorillonit	$= 4 : 1 : 1$		

6. Thermische Vorbehandlung von Tonerde und Bauxit

Von früheren Arbeiten [25] ist bekannt, dass sich im Bayer-Prozess beim Kalzinieren des Aluminiumhydroxids unter Wasserabspaltung eine Sequenz von Reaktionen abspielt. Ausser der Dauer der Wärmeeinwirkung und dem Druck spielen auch noch andere Faktoren eine Rolle, welcher Weg dabei eingeschlagen wird. Aus den amorphen und reaktiven Gelen bildet sich beim Entwässern (Abb. 3) primär das Trihydrat

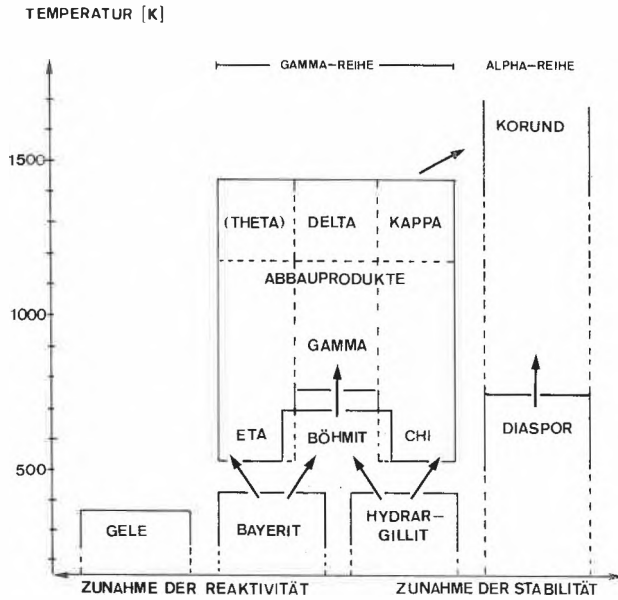


Abb. 3: System Aluminiumoxid-Wasser [25].

Bayerit oder auch Hydrargillit ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ oder $Al(OH)_3$), die beide pseudo-hexagonal kristallisieren, aber unterschiedliche Dichten und Gitterkonstanten aufweisen. Ziel des Abbauprozesses muss es nun sein, eine Diaspor- und dann Korund-Bildung zu vermeiden und im Bereich der leichter reagierenden und grössere spezifische Oberfläche aufweisenden Böhmit-Reihe zu bleiben. Auch im Bauxit sind die mineralogischen Phasen des Trihydrats Hydrargillit (auch Gibbsit genannt) neben dem Monohydrat Böhmit, aber auch neben Diaspor, vorhanden. Die Schwierigkeiten und Unsicherheiten bei der Untersuchung der Abbauprodukte treten aus folgenden drei Gründen auf [26]:

1. Der Verlauf des Abbaus hängt vom Wasserdampfdruck ab, der im Einzelkorn während des Abbaus we-

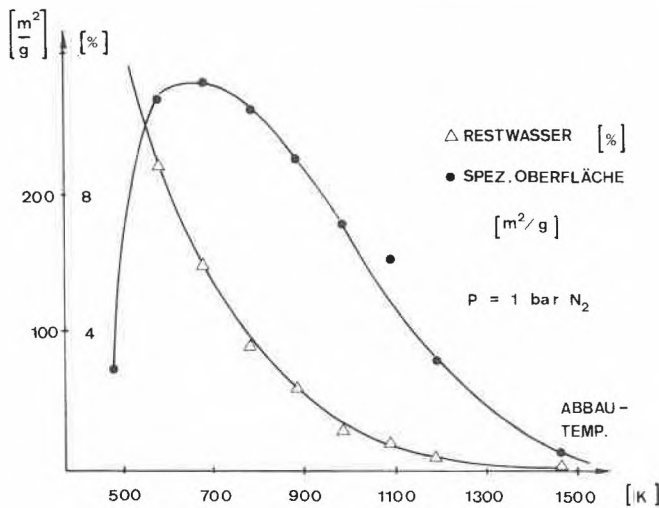


Abb. 4: Thermischer Abbau von Gove-Bauxit im Stickstoffstrom.

gen Stofftransporteffekten gegen die Kornmitte zunimmt und kaum bestimmt werden kann.

2. Die Bildung einzelner Modifikationen tritt meist nur innerhalb enger Temperaturbereiche auf, wobei die Umwandlung Monate dauern kann.

3. Beim Abbau bilden sich oft nur wenige kristalline Bereiche, was die Struktur-Aufklärung stark erschwert.

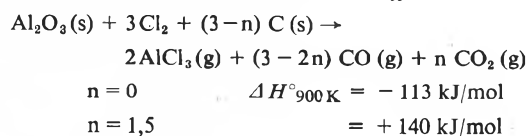
Vom Standpunkt der Reaktivität her sind vor allem die spezifische Oberfläche und der Restwassergehalt von Interesse. Letzterer, weil er bei der Chlorierung zu Chlorverlusten wegen der Salzsäurebildung führt. Als Beispiel sind die Resultate des thermischen Abbaus von Gove Bauxit im Stickstoffstrom in Abb. 4 zu sehen. Da bei der Ausbildung einer maximalen Oberfläche von ca. $280 \text{ m}^2/\text{g}$ der Restwassergehalt bei 720 K noch hoch ist (4%), wird es eine Optimierungsaufgabe sein, den besten Abbaugrad zu bestimmen. In unseren Untersuchungen wurde normalerweise bei 870 K (z. T. auch bis zu 1070 K) Tonerde, respektive Bauxit entwässert. Beim Abbau von vorentwässertem Bayer-Aluminiumhydroxid konnten bei 670 K Böhmit und vermutlich chi-Aluminiumoxid röntgendiffraktometrisch nachgewiesen werden (Guinier-de Wolff Kamera), während bei 1070 K die Reflexe von alpha-Aluminiumoxid schon schwach vorhanden sind, d. h. es ist Korund mit einem gut ausgebildeten Kristallgitter und kleiner Oberfläche gebildet worden [27, 29].

Beim Abbau von Bauxit hängen die Produkte stark von der Herkunft, respektive dem geologischen Alter ab. α -Aluminiumoxid konnte jedoch nicht vor 1170 K festgestellt werden. Vermutlich haben die Verunreinigung (z. B. die Eisenoxidphasen) einen negativen Einfluss auf die Bildung geordneter Kristallgitter und die amorphen Phasen bleiben länger stabil. Immer konnte jedoch ein Unterschied in der Oberflächenentwicklung festgestellt werden, wenn in einer Thermowaage oder in einer Wirbelschicht entwässert wurde. Auf der Thermowaage wird der gebildete Wasserdampf schneller und vollständiger weggeführt und die spezifische Oberfläche bei gleicher Temperatur war grösser.

7. Die reduzierende Chlorierung von Tonerde und Bauxit

Die Thermodynamik der reduzierenden Chlorierung hängt von den verwendeten Reduktionsmitteln ab. Als technisch wichtige Reduktionsmittel sind vor allem reiner Kohlenstoff, Kohlenmonoxid und Phosgen untersucht worden [28-31].

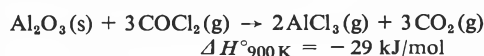
Reduktionsmittel: reiner Kohlenstoff



Reiner Kohlenstoff wird z. B. im schon erwähnten ALCOA-Verfahren vorgängig der Chlorierung durch

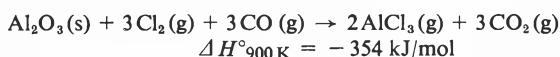
thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen auf dem Aluminiumchlorid oder Bauxit abgeschieden. Dies bedingt einen zusätzlichen Verfahrensschritt und wirkt prozessverteuernd.

Reduktionsmittel: Phosgen



Wegen seiner Giftigkeit ist Phosgen in grosstechnischen Prozessen kein gern gesehener Reaktionspartner. Zudem zersetzt es sich oberhalb 970 K rasch.

Reduktionsmittel: Kohlenmonoxid



Im Rahmen dieser Arbeit wird vor allem über Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel berichtet, wobei aber Messungen mit anderen Reaktanden zum Vergleich herangezogen werden. Ein Blick auf die freien Reaktionsenthalpien (Abb. 5) der reduzierenden Chlorie-

rung verschiedener Oxide mit Chlor und Kohlenmonoxid zeigt, dass Eisenoxid Fe_2O_3 theoretisch viel leichter chlorierbar sein sollte als Al_2O_3 . In der Praxis wird aber gefunden, dass offenbar Hämatit weniger zugänglich oder besser kristallin und damit weniger reaktionsfähig ist, so dass alle Chloride gleichzeitig gebildet werden und zum vorgängig geschilderten Trennproblem Anlass geben. Der Vergleich verschiedener Reduktionsmittel ergibt eine Bevorzugung des reinen Kohlenstoffs bei höheren Temperaturen. Gleichzeitig ist daraus ersichtlich, dass die Reaktion ohne Reduktionsmittel praktisch nicht abläuft (Reaktionen 7 und 8 in Abb. 5).

Zur Ermittlung der Kinetik der Chlorierung wurde Bayer-Aluminiumhydroxid und Sierra-Leone-Bauxit bei 1070 K kalziniert und anschliessend chloriert. Die Eigenschaften der beiden Edukte nach der Kalzination waren gemessen worden:

Provenienz	Bayer-Tonerde	Sierra-Leone-Bauxit
Korndurchmesser [μm]	40-100	50
Porosität	0,55	
BET-Oberfläche [m^2/g]	123	110
Restwassergehalt [%]	0,09	1,67

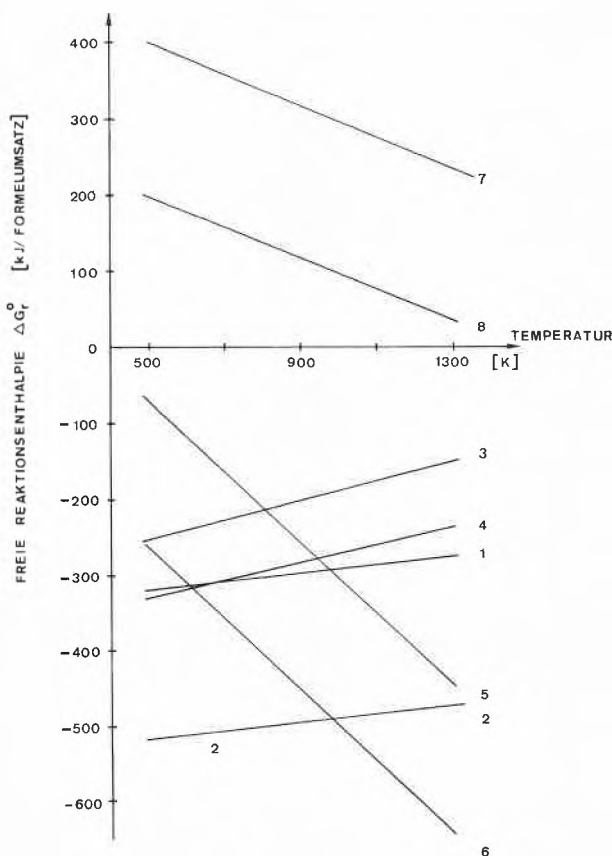


Abb. 5: Freie Reaktionsenthalpien.

- 1 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{AlCl}_3(\text{g}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$
- 2 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_3(\text{g}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$
- 3 $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiCl}_4(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$
- 4 $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{TiCl}_4(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$
- 5 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{AlCl}_3(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g})$
- 6 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_3(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g})$
- 7 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{AlCl}_3(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g})$
- 8 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_3(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g})$

Die Tonerdechlorierung erfolgte mit einem äquimolaren Gemisch von CO/Cl_2 . Aufgrund einer Abschätzung nach den Kriterien von Weisz und der Resultate mit verschiedenen Gasgeschwindigkeiten und Korngrössen wurden externe Stofftransporteinflüsse nicht erwartet.

UMSETZUNGSGRAD x(-)

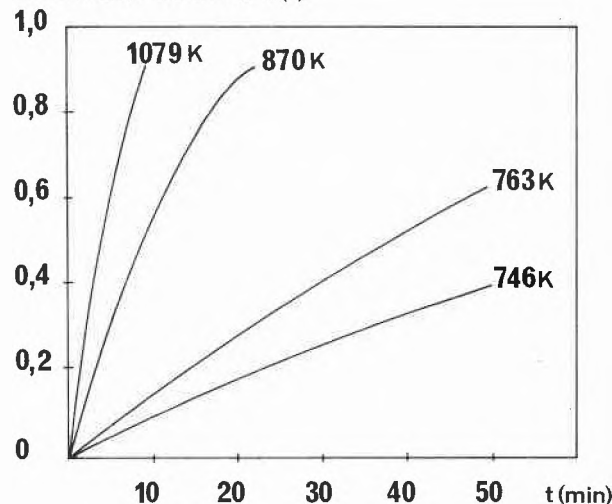


Abb. 6: Umsatzkurven der Chlorierung von Aktivtonerde mit Kohlenmonoxid und Chlor.

Aus typischen Umsatzkurven (Abb. 6), gemessen mit einer Cahn-Waage, geht hervor, dass die globale Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einem Umsetzungsgrad von etwa 0,8 konstant ist. Bis zu diesem Moment ist auch die spezifische Oberfläche praktisch konstant. Bei tiefen Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit stark

von der Temperatur abhängig, bei hohen Temperaturen nur noch wenig. Dies deutet bereits auf eine Änderung der Aktivierungsenergie, resp. eine Änderung des geschwindigkeitslimitierenden Schrittes hin.

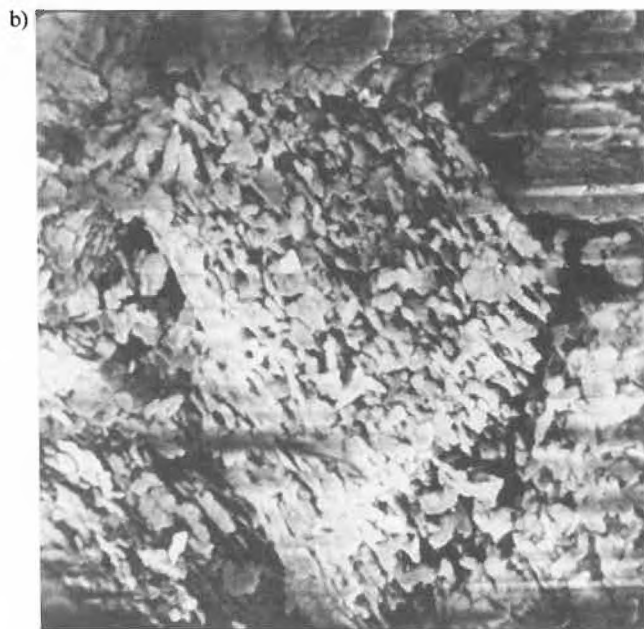
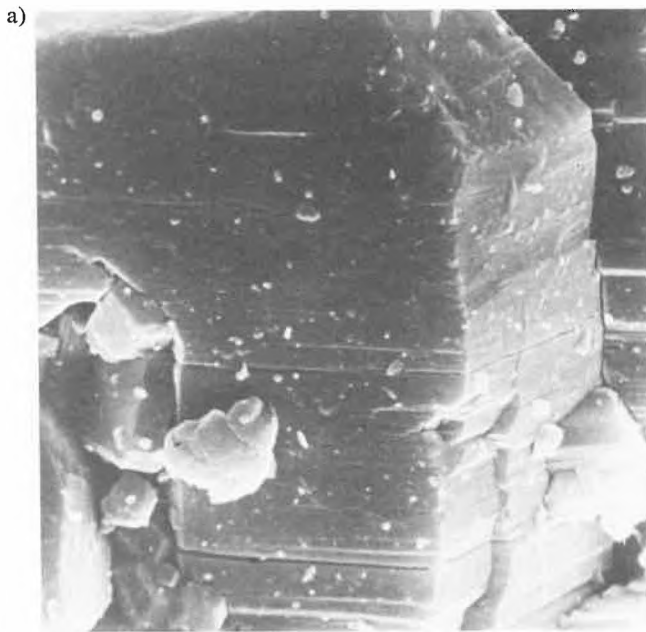


Abb. 7: Elektronenmikroskop-Aufnahmen von Aktivtonerde. Bayertonerde bei 770K entwässert.
 a) Vor dem Chlorieren;
 b) Bildkantenlänge 25 μm; bis zu einem Umsatz von 70% reduzierend chloriert.

Wie Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen zeigen (Abb. 7), bleibt bis zu einem hohen Umsatz die Korngröße konstant und das Korn wird entlang von Gitterebenen angegriffen und sozusagen ausgehöhlt. Diese Beobachtung wird durch die Messung der spez. Oberfläche mittels der BET-Methode (N₂-Adsorption) bestätigt. Die Kornform bleibt praktisch erhalten. Die Risse und Makroporen werden zwar erweitert, aber da

es sich nicht um Zylinderporen handelt, ist die spezifische Oberfläche nur wenig von der Porengröße abhängig. Ähnliche Beobachtungen wurden beim Verbrennen von Koks gemacht, wo offensichtlich auch parallele Spalten einfach erweitert werden und die spezifische Oberfläche bis zu einem hohen Umsatz konstant bleibt.

Definiert man als Reaktionsgeschwindigkeit die Massenänderung pro Zeiteinheit und Einheit der inneren Oberfläche zur Zeit *t*

$$r_s = \frac{-dm}{S_T(t) dt}$$

- r_s* Reaktionsgeschwindigkeit [g/m²s]
- m* Masse des Feststoffs [g]
- S_T(t)* Innere Oberfläche zur Zeit *t* [m²]
- t* Reaktionszeit [s]

oder ausgedrückt mit dem Umsatz,

$$r_s = \frac{dx}{(1-x)S(t)dt}$$

- x* Umsatz = $1 - \frac{m}{m_0}$
- m₀* Masse des Feststoffs zur Zeit *t* = 0 [g]
- S(t)* spez. Oberfläche zur Zeit *t* [m²/g]
- S_T(t)* = *S(t)* *m₀* (1 - *x*)

so lassen sich die Resultate nicht mit einem einfachen Gesetz korrelieren. Der für gasförmig-fest Reaktionen oft beobachtete Zusammenhang [32]

$$r'_s = \frac{dx}{(1-x)^{2/3}S(t)dt} = k p_{CO} p_{Cl_2}$$

führt aber zu einer guten Beschreibung des Reaktionsverlaufs. Die Temperaturabhängigkeit der so definier-

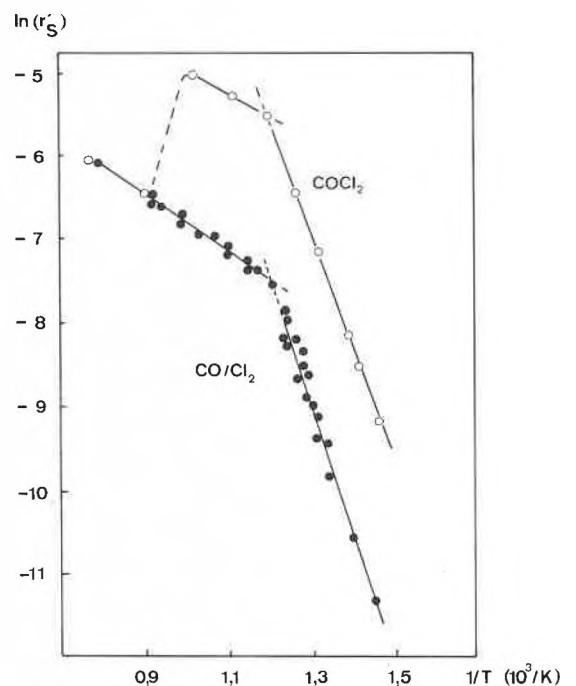


Abb. 8: Temperaturabhängigkeit der Chlorierungsgeschwindigkeit von Tonerde mit Chlor/Kohlenmonoxid und mit Phosgen.

ten Reaktionsgeschwindigkeit (Abb. 8) im Bereich von 700–1200 K mit einer Reaktionsordnung von je eins bezüglich den Partialdrücken von Kohlenmonoxid und Chlor p_{CO} , p_{Cl_2} zeigt eindeutig, dass bei ca. 820 K der geschwindigkeitskontrollierende Schritt ändert und mit grosser Wahrscheinlichkeit eine Porendiffusionskontrolle oder Desorptionskontrolle (Desorption von AlCl_3) auftritt. Die Aktivierungsenergie für den kinetisch kontrollierten Teil beträgt 135 ± 13 kJ/mol, für den stofftransportkontrollierten Bereich oberhalb 820 K 29 ± 6 kJ/mol.

Aus Vergleichsmessungen mit reinem Phosgen als Chlorierungsmittel ist ersichtlich, dass (wie auch in der Literatur erwähnt [33]) die Reaktionsgeschwindigkeit stark zunimmt, die Aktivierungsenergie aber etwa gleich ist wie bei der Chlorierung mit CO/Cl_2 (111 ± 4 kJ/mol). Der Unterschied der Chlorierungsgeschwindigkeit ist aber primär durch die höhere Eduktgaskonzentration im Falle von Phosgen bedingt, welche aufgrund der Reaktionsordnung bei Normaldruck z. B. eine viermal höhere Reaktionsgeschwindigkeit ermöglicht:

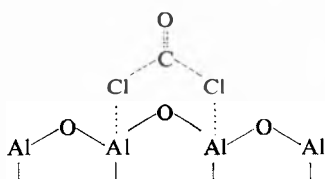
für ein äquimolares Gemisch von CO/Cl_2 bei einem Totaldruck von 1 bar:

$$r'_s = k \cdot 0,5 \text{ bar CO} \cdot 0,5 \text{ bar Cl}_2 = 0,25 k$$

oder für reines Phosgen COCl_2 , bei einem bar Totaldruck

$$r'_s = k \cdot 1 \text{ bar COCl}_2 = k$$

Auch bei Phosgen ist im Bereich um 820 K eine Änderung des kontrollierenden Schrittes zu beobachten. Sollte die Chlorierung in beiden Fällen über den von *Milnes* postulierten «Phosgen-Typ»-Komplex ablaufen,



so hätte diese Komplexbildung die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit nicht stark beeinflusst. Bei Phosgen müsste ein solcher Adsorptionskomplex wesentlich begünstigt sein. Oberhalb von etwa 940 K wird die Zersetzung von Phosgen relevant und bei 1100 K entspricht die Chlorierungsgeschwindigkeit wieder derjenigen mit Kohlenmonoxid und Chlor. Diese Tatsache deutet erneut darauf hin, dass die Porendiffusion in diesem Bereich geschwindigkeitskontrollierend wirkt, und dass das dissoziierte Phosgen in Form von Kohlenmonoxid und Chlor diffundieren muss.

Aus Literaturangaben und eigenen Untersuchungen lässt sich die nachstehende Schlussfolgerung ziehen: Die Chlorierung von Aluminiumoxid mit Kohlenmonoxid und Chlor mit anschliessender Elektrolyse des Aluminiumchlorids scheint eine gangbare Alternative zum bestehenden Bayer-Hall-Héroult-Prozess zu bilden. Die Einführung wird somit weniger von techni-

schon Problemen als von ökonomischen Überlegungen abhängen.

Abschliessend bleibt mir die angenehme Pflicht, meinen Mitarbeitern, PD Dr. *A. Baiker*, Dr. *Hanspeter Müller*, Dr. *H. Geisser* und *Joachim Bäckert* für ihren Beitrag zu dieser Arbeit zu danken. Herrn Dr. *H. P. Alder* von der Schweiz. Aluminium AG danke ich für die vielen wertvollen Anregungen. Dem Schweiz. Aluminiumfonds und dem Fonds für die Förderung der Schweiz. Volkswirtschaft durch wissenschaftliche Forschung danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Referenzen

- 1 *P. H. Müller*: Schweiz. Aluminiumrundschaue, 29/4 (1979) 146.
- 2 Zitiert in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Band 7 (1974) 252 ff.
Siehe auch «Die Notiz über das Aluminium» von Prof. Wöhler, in den Annalen der Chemie und Pharmazie 93 (1835) 365, dem Deville aus Paris eine Medaille aus Aluminium zustellte.
- 3 *K. Bielfeldt*: Erzmetall 21 (1968) 547.
- 4 *K. Bielfeldt, J. Lotze und G. Winkhaus*: Erzmetall 31 (1978) 105.
- 5 Neue Zürcher Zeitung Nr. 38, 15. 2. 1977.
- 6 *K. Grjotheim, C. Krohn und H. Oye*: Aluminium 51 (1975) 634.
- 7 *W. Schmidt-Hatting*: Erzmetall 21 (1968) 317.
- 8 *J. M. Bouchard*: Journal du Four Electr. 6 (1978) 24.
- 9 *L. M. Forster, A. Long und M. S. Hunter*: J. Amer. Cer. Soc. 39 (1956) 1.
- 10 *P. T. Stroup*: Trans. Met. Soc. AIME 230 (1964) 356.
- 11 *W. L. Worrell*: Can. Metallurgical Quarterly 4 (1965) 87.
- 12 US-Patente 2776884/3251676/3607221/3971653/4033757/4049425.
- 13 *Grjotheim, C. Krohn und H. Oye*: Aluminium 51 (1975) 697.
- 14 US-Patente 3725222/3745106/3755099/3761365/3811916/3842163/3959439/4039647/4108741/4159928.
- 15 *P. Gros*: Inst. Min. Met. (London) Symposium on Refining Non-Ferrous Metals (1949) 461.
- 16 US-Patente 3235376/3243282/3311363/3336731/3351461/3495813.
- 17 *T. Förland et al.*: Acta Chem. Scand. A28 (1974) 226. US-Patent 2843475.
- 18 US-Patent 2835566.
- 19 *E. I. Kharzanov et al.*: Legkie Metal 4 (1935) 1.
- 20 *R. Keller*: Argonne Nat. Lab., US Dept. of Energy. Private Mitteilung.
- 21 US-Patent 3918960.
- 22 *J. Bäckert und W. Richarz*: Chimia 35 (1981) 186.
- 23 Bundesanstalt für Bodenforschung Hannover; Deutsches Institut für Wirtschaftsforschung Berlin. Untersuchung über Angebot und Nachfrage mineralischer Rohstoffe. III Aluminium (1973).
- 24 US-Patent 3893899/3904494/4133727.
- 25 *P. Pollak*: Diss. ETH Nr. 3246 (1962).
- 26 *W. Hüttig und H. Ginsberg*: Z. anorg. allg. Chem. 278 (1955) 93.
- 27 *H. P. Müller*: Diss. ETH Nr. 5833 (1976).
- 28 *H. P. Müller, A. Baiker und W. Richarz*: Helv. 62 (1979) 76.
- 29 *H. Geisser*: Diss. ETH Nr. 6428 (1979).
- 30 *H. P. Müller, H. P. Alder, A. Baiker und W. Richarz*: Chemie-Ing.-Technik 51 (1979) 124.
- 31 *H. P. Alder, H. Geisser, A. Baiker und W. Richarz*: Trans. Met. Soc. AIME Paper Selection (1979) 337.
- 32 *P. Barret et al.*: Compt. rend. Acad. sci. 248 (1959) 2862.
- 33 *J. Hill und W. Dürrwächter*: Angew. Chemie 72 (22) (1960) 850.
- 34 *D. J. Milne*: Proc. Australas. Inst. Min. Metall. 260 (12) (1976) 23.

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.

The Excess Enthalpies and Volumes of Mixing of Methanol with Octan-2-ol

Paulette Leupin, Bernard Powell and Fritz Stoeckli **

Chemistry Department of the University, Av. de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel

Abstract

The functions H^E and V^E have been measured at 303.15 K for the mixtures of methanol with (\pm), (+) and (-) octan-2-ol. As expected, it is found that the excess functions are identical for the optical isomers, within experimental error. The volume of mixing of the (+) and (-) isomers is also found to be equal to zero.

The present work is the last in a series of investigations on liquid mixtures, initiated over 30 years ago in this laboratory by *C. G. Boissonnas*. We wish to present the results for the system methanol + octan-2-ol, obtained with the modified equipment described previously [1].

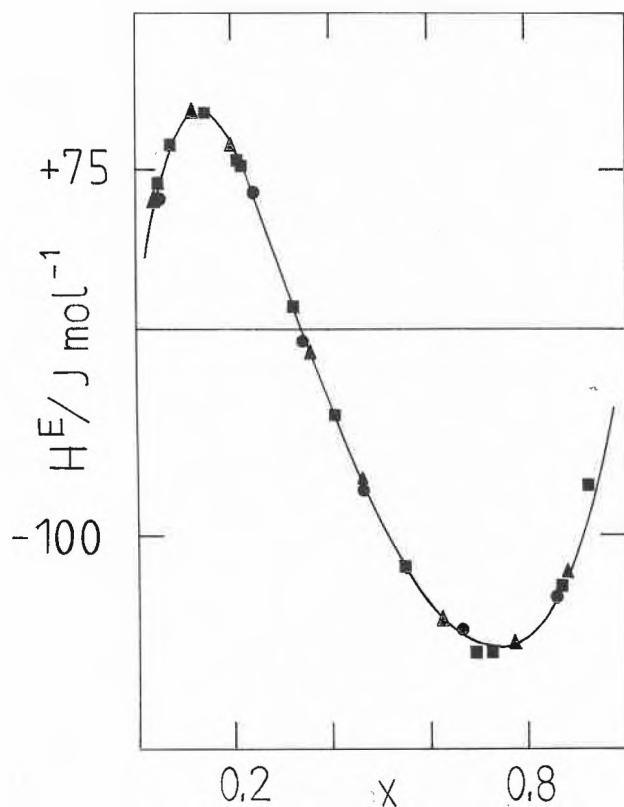


Fig. 1: Excess enthalpies of (\pm), (+) and (-) octan-2-ol with methanol at 30°C (●, ■ and ▲ respectively). Mole fraction \times corresponds to octan-2-ol.

* Received July 3, 1981.

** Author to whom communications should be sent: Prof. Dr. F. Stoeckli.

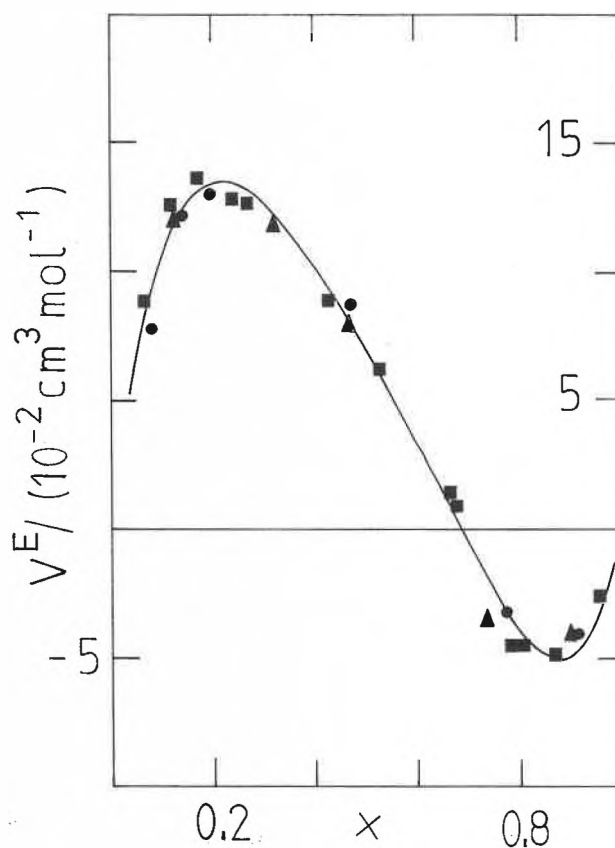


Fig. 2: Excess volumes of (\pm), (+) and (-) octan-2-ol with methanol at 30°C (●, ■ and ▲ respectively). Mole fraction \times corresponds to octan-2-ol.

The results, shown in fig. 1 and 2, are interesting in view of the fact that V^E and H^E change sign as the mole fraction of octan-2-ol increases. This is in contrast with the work of *Benson et al.* [2] who showed that in the case of methanol + n-octanol, at 25°C, both excess functions were positive. The difference between the two types of isomers, normal octanol and octan-2-ol, appears in the region of smaller concentrations in methanol. As suggested by the data found in the literature, the excess volumes V^E for the mixtures of n-alcohols are mostly positive [2, 3], and the enthalpies seem to be exclusively positive [4]. The present results, and in particular H^E , clearly show a positional effect of the -OH group in the two octanols.

As usual [1, 4], the experimental data shown in the figures were fitted to expressions of the type

$$H^E \text{ or } V^E = x(1-x) \sum_{n=0}^3 A_n(1-2x)^n \quad (1)$$

The corresponding values of the parameters A_n are given in table 1. Since the mixtures of methanol with (\pm), (+) and (-) octan-2-ol showed no differences

Table 1: Parameters A_n and standard deviations for the overall fits to eqn (1)

Function	V^E	H^E
$t/^\circ\text{C}$	30	30
A_0	0.2811	-381.5
A_1	0.6812	933.5
A_2	0.0439	536.2
A_3	0.6036	745.9
σ	0.006	4.1
Units	($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	(J mol^{-1})

between them, only the parameters for the overall fits are given.

As expected, it was also found that within experimental error V^E was equal to zero for the mixture of (+) and (-) octan-2-ol.

Materials:

Methanol, (\pm), (+) and (-) octan-2-ol of "puriss" grade (> 99,5%) were supplied by Fluka AG, Switzerland. Each liquid was dried over "Sikkon" for 24 hours, redistilled and outgassed prior to use.

References

- 1 Kim Quang Do, B. Powell and F. Stoeckli: *Chimia* 35 (1981) 139.
- 2 A. E. Pope, H. D. Pflug, B. Dacre and G. C. Benson: *Can. J. Chem.* 45 (1967) 2665; H. D. Pflug and G. C. Benson: *Can. J. Chem.* 46 (1968) 287.
- 3 R. Batino: *Chemical Reviews* 71 (1971) 40.
- 4 H. H. Sun, J. J. Christensen, R. M. Izatt and R. W. Hanks: *J. Chem. Thermodynamics* 1980 95.

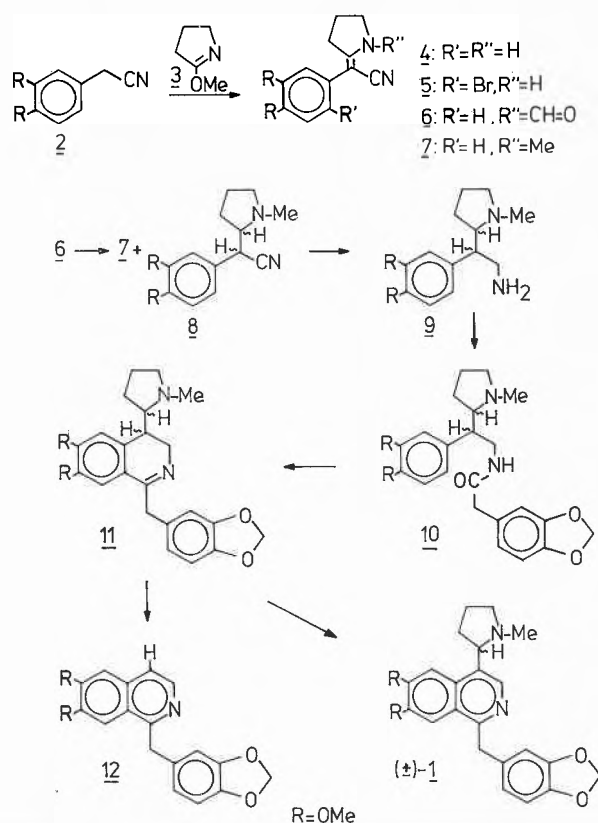
Synthesis of (\pm)-Macrostomine*

Wolfgang Wiegrebe**, Siavosh Mahboobi, Gerd Dannhardt, Klaus K. Mayer and Ernst Eibler

Faculty of Chemistry and Pharmacy, University of Regensburg, P.O. Box 397, D-8400 Regensburg 2, Germany

In 1974 Preininger, Santavy et al. [1] have published the isolation and structure elucidation of macrostomine (S-1); the racemate (\pm)-1 has been synthesized via a lithiated nitrosamine by Wykypiel and Seebach [2].

Our synthesis of (\pm)-1 is shown in the scheme. - The benzylcyanide 2 was condensed with 3 ($\text{Et}_3\text{N}, \text{N}_2$, 120° , 4 d) to the enamine 4, previously obtained by Kametani et al. [3] by debromination of 5. Formylation ($\text{CH}_3\text{-CO-O-CH=O}$, 50° , 5 min) of 4 to 6 (MS (HR): $\text{M}^+ = \text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$) and partial reduction (LiAlH_4 , THF, 0° , 5-8 min) led to the nitrile 7 and its dihydroderivative 8 (1:2) which were separated by HPLC (Si 100 5μ ; 90% CH_2Cl_2 , 10% CH_3CN). Reduction under more vigorous conditions (LiAlH_4 , ether 0° , 15 min, then r.t. 30 min) generates the diastereomers 9, which were used without separation because the centre of chirality at the benzylic C disappears in the aromatization step (see below). The amides 10 (MS (HR): $\text{M}^+ = \text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$) were cyclized (POCl_3 , benzene, reflux 1.5 h) to the dihydroisoquinoline 11 (MS (HR): $\text{M}^+ = \text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$) (di-HCl m.p. $176\text{-}178^\circ$), which



* Received July 7, 1981. Preliminary communication.

** Prof. Dr. W. Wiegrebe to whom correspondence may be addressed.

was dehydrogenated (Pd/C 5%, large excess, tetraline, 205–210°, 20–25 min) to **12** [4] and (\pm)-**1** (main product): (\pm)-**1** and S-**1**, kindly provided by Prof. Santavy and Prof. Preininger, Olomouc, CSSR, give identical UV- and mass spectra and behave identically in various tlc-systems.

Literature:

- 1 V. A. Mnatsakanyan, V. Preininger, V. Simanek, A. Klasek, L. Dolejs and F. Santavy: *Tetrahedron Letters* 1974, 851.
- 2 W. Wykypiel and D. Seebach: *Tetrahedron Letters* 1980, 1927.
- 3 T. Kametani, K. Takahashi, M. Thara and K. Fukumoto: *J. C. S. Perkin I*, (1976) 389.
- 4 W. Wiegrebe: *Arch. Pharm. (Weinheim)* 300, (1967) 708.

Influence de l'Agitation Mécanique sur les Reactions Chimiques Oscillantes en Présence d'Oxygène ou d'Azote*

Vincent J. Farage et Désimir Janjic

Université de Genève, Département de Chimie physique, 30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4

Abstract

In certain cases, and particularly for the $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /malonic acid system, oxygen seems to inhibit oscillations and the mechanical stirring in a N_2 atmosphere has no significant effect on the oscillations. However, for the $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclohexanon and $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclopentanone systems under specific experimental conditions, stirring plays a determining part and oxygen has no notable effect on the oscillations.

1. Introduction

Dans une communication préliminaire [1], nous avons montré que l'agitation mécanique peut influencer notablement le phénomène oscillatoire des systèmes: $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Acide malonique, $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclohexanone (S1) et $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclopentanone (S2). Comme dans nos travaux précédents [2–4] et de même que la plupart des auteurs, nous ne nous étions guère souciés de l'influence du gaz (en l'occurrence l'air) se trouvant au-dessus de la solution. Or, il se trouve que, dans certains cas, l'oxygène et l'agitation peuvent jouer un rôle non négligeable dans la réaction de *Belousov-Zhabotinskii* [5]. A cet égard, Barkin et al. [6] ont mis en évidence le rôle important de l'oxygène lors de l'oxydation de l'acide malonique par l'ion cérique qui est une étape primordiale de la réaction de *Belousov-Zhabotinskii*. Dans ce cas, la vitesse d'agitation mécanique d'une solution en contact avec l'air est de nature à modifier le comportement réactionnel d'un tel système. Cependant, de Kepper [5] a remarqué que même en travaillant sous atmosphère inerte (sous azote), il existe une influence de l'agitation sur le phénomène oscillatoire.

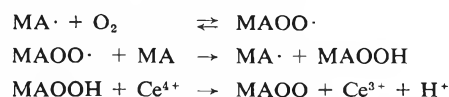
Aussi les doutes émis par Noyes [7], quant à nos observations [1], nous ont incités à mener une étude sur l'effet de l'oxygène de l'air et de l'agitation mécanique sur les trois systèmes que nous avons étudiés précédemment.

2. Partie expérimentale

L'origine et la nature des produits sont celles qui ont été décrites précédemment [1], de même que l'appareillage et le mode opératoire. En plus, le réacteur a été équipé d'une entrée et d'une sortie permettant de faire passer les gaz au-dessus de la solution. Un réfrigérant a été placé à la sortie pour éviter l'évaporation. L'analyse du gaz sortant du réacteur n'a pas permis de détecter des produits intervenant dans le milieu réactionnel.

3. Résultats et discussion

En effet, dans le cas du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Acide malonique (*Belousov-Zhabotinskii*) on constate que l'oxygène de l'air joue un rôle important sur le phénomène oscillatoire. Ainsi, pour les mêmes conditions expérimentales que dans l'article précédent [1], mais en maintenant un courant de N_2 au-dessus de la solution, on remarque que le nombre total d'oscillations ($N = 72$) est très supérieur à ce que l'on avait trouvé en travaillant sous atmosphère d'air ($N = 2$). De plus, nous avons observé | 1 | que pour une vitesse d'agitation ($\omega \geq 1400$ tours \cdot min. $^{-1}$), le phénomène oscillatoire est inexistant. Or, sous une atmosphère inerte (N_2), même à 1600 tours \cdot min. $^{-1}$ les oscillations subsistent et en grand nombre: la variation de ω n'influence pas N . Cependant, si au cours de la réaction on remplace le courant de N_2 par de l'air, les oscillations s'arrêtent et ne réapparaissent qu'après le remplacement de l'air par N_2 (Fig. 1). Ces observations mettent en évidence le rôle inhibiteur de l'oxygène dans la réaction de *Belousov-Zhabotinskii* (B.Z.) et en particulier lors de l'oxydation de l'acide malonique (MA) par Ce^{4+} . En effet, Barkin et al. [6] ont montré que durant cette réaction où un radical intermédiaire ($\text{MA}\cdot$) est formé, l'oxygène augmente la vitesse de la réaction au cours de laquelle l'ion métallique est réduit suivant les 3 étapes:



De plus, en présence d'acide bromomalonique (BMA)

* Reçu 8 juillet 1981.

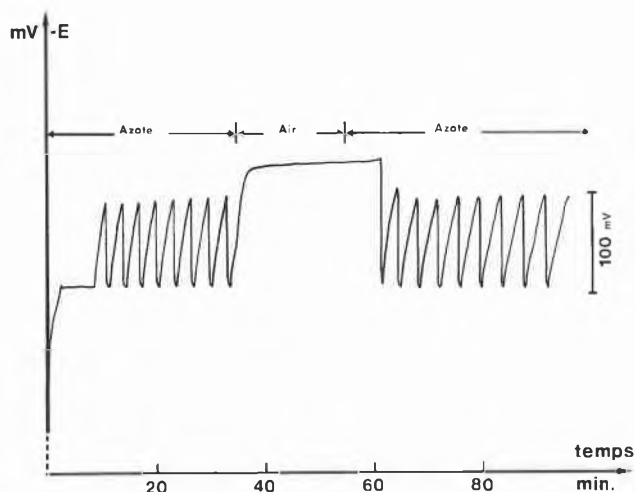


Fig. 1: Influence de l'oxygène de l'air sur le système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/$ Acide malonique.

Conditions expérimentales:

$|\text{acide malonique}| = 0,025 \text{ M}; |\text{BrO}_3^-| = 0,045 \text{ M};$

$|\text{Ce}^{4+}| = 0,00125 \text{ M}; |\text{H}_2\text{SO}_4| = 0,625 \text{ M};$

$\omega = 1600 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$; Température: $35,0^\circ\text{C}$.

(un des intermédiaires de la réaction de B.Z.) on observe une augmentation d'ions bromure résultant de l'action des radicaux organiques sur le BMA. Ainsi, ces deux effets conjugués ont pour conséquence de transformer un état «oscillant» en un état «au repos» [6].

Or, il en est différemment des systèmes où l'acide malonique est remplacé par la Cyclohexanone (S1) ou la Cyclopentanone (S2). Sous un courant de N_2 et pour des conditions expérimentales identiques à la précédente communication [1], on constate que le phénomène oscillatoire est tributaire de la vitesse d'agitation ω . Nous avons consigné dans les tableaux 1 et 2 les variations de τ_{ind} (période d'induction), $1/\nu$ ($\nu =$ fréquence de la 2ème oscillation), ΔE (amplitude de la 2ème oscillation) et N (nombre total d'oscillations). On remarque que τ_{ind} ne varie pratiquement pas en

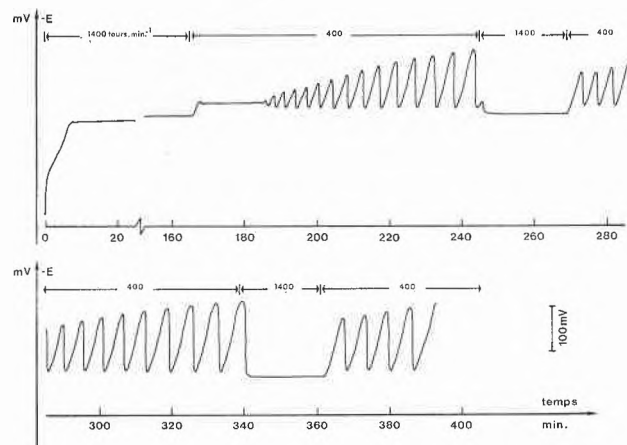


Fig. 2: Comportement du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/$ Cyclohexanone en fonction de la vitesse d'agitation ω .

Conditions expérimentales: identiques à celles du tableau 3.

Tableau 1: Effet de la vitesse d'agitation sur le phénomène oscillatoire du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/$ Cyclohexanone.

Conditions expérimentales: identiques à celles de [1] mais sous atmosphère de N_2 .

ω tours \cdot min $^{-1}$	τ_{ind} min.	$1/\nu$ min.	ΔE mV	N
400	8,2	0,7	30	14
800	7,6	1,0	46	9
1200	7,0	1,8	96	3
1400	7,4	1,8	102	3

Tableau 2: Effet de la vitesse d'agitation sur le phénomène oscillatoire sur le système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/$ Cyclopentanone.

Conditions expérimentales: identiques à celles de [1] mais sous atmosphère de N_2 .

ω tours \cdot min $^{-1}$	τ_{ind} min.	$1/\nu$ min.	ΔE mV	N
400	23,7	3,0	21	12
800	23,9	3,2	23	10
1200	24,0	5,7	54	5
1400	24,2	9,5	108	3

Tableau 3: Effet de la vitesse d'agitation sur le phénomène oscillatoire du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/$ Cyclohexanone.

Conditions expérimentales: $|\text{Cyclohexanone}| = 0,12 \text{ M}; |\text{BrO}_3^-| = 0,07 \text{ M}; |\text{Ce}^{4+}| = 0,005 \text{ M}; |\text{H}_2\text{SO}_4| = 0,16 \text{ M}$. Température: 35°C . Atmosphère: Air.

ω tours \cdot min $^{-1}$	τ_{ind} min.	$1/\nu$ min.	ΔE mV	N
400	35,5	5,0	165	96
800	47,5	4,7	155	124
1000	48,5	4,5	145	130
1400			pas d'oscillations	
2000			pas d'oscillations	

Tableau 4: Effet de la vitesse d'agitation sur le phénomène oscillatoire du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/$ Cyclohexanone.

Conditions expérimentales: identiques à celles du tableau 3, mais sous atmosphère de N_2 .

ω tours \cdot min $^{-1}$	τ_{ind} min.	$1/\nu$ min.	ΔE mV	N
400	34,8	7,8	206	12
800	34,0	9,0	202	9
1000	32,5	8,5	202	9
1400	33,5	9,0	200	10
2000	33,8	8,6	193	20

fonction de ω , (τ_{ind} (S1) = $7,6 \pm 0,5 \text{ min.}$; τ_{ind} (S2) = $24,0 \pm 0,2 \text{ min.}$) alors que les autres grandeurs évoluent dans le même sens que celles obtenues en effectuant les réactions en présence d'air [1]. Signalons tout particulièrement la forte diminution de N lorsque ω augmente. On voit donc que pour une composition chimique et une température données, l'agitation mécanique a un effet déterminant sur le phénomène oscillatoire des systèmes S1 et S2, quelle que soit la nature du gaz au-dessus de la solution.

Cette différence de comportement avec le système

$\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Acide malonique est encore accentuée par les résultats obtenus en considérant une composition et une température différentes pour S1 (Tableau 3). Ainsi, en présence de l'oxygène de l'air, N augmente avec ω ($400 \leq \omega \leq 1000$ tours \cdot min $^{-1}$) puis à partir de 1400 tours \cdot min $^{-1}$ les oscillations ne se produisent plus qu'à condition de diminuer ω (Fig. 2). Par contre, sous atmosphère de N_2 le phénomène oscillatoire subsiste même pour $\omega > 1400$ tours \cdot min $^{-1}$ (tableau 4) et $\tau_{\text{ind.}}$ est pratiquement constante ($\tau_{\text{ind.}} = 33,7 \pm 0,8$ min.). Mais le fait le plus étonnant est que N est inférieur à ce qui a été observé sous atmosphère d'air (tableau 3). Ceci est d'autant plus surprenant que le comportement du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Acide malonique est à l'inverse de ce que l'on observe ici.

4. Conclusion

Bien que la plupart des auteurs, intéressés aux réactions chimiques oscillantes, aient négligé le rôle de l'oxygène de l'air et de l'agitation, il s'avère que ces deux facteurs peuvent être déterminants pour le phénomène oscillatoire.

Nos résultats ont montré que dans certains cas (système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Acide malonique), l'oxygène semble être un inhibiteur pour les oscillations et l'on observe

que l'agitation mécanique sous atmosphère inerte n'a pas un effet significatif sur les oscillations.

Par contre, pour d'autres systèmes (S1 ou S2) et sous certaines conditions expérimentales, c'est l'agitation qui joue un rôle déterminant et l'oxygène n'a pas d'effet notable sur les oscillations.

Il serait prématuré de vouloir donner une interprétation du comportement de ces systèmes vis-à-vis de l'oxygène et de l'agitation. La seule explication de l'effet de l'oxygène sur les radicaux organiques [6] ne peut suffire à expliquer les différentes observations relevées au cours de cette étude. Les diverses recherches en cours devraient toutefois permettre d'en savoir plus sur cet aspect jusqu'à présent peu étudié des réactions oscillantes.

Bibliographie

- 1 V.J. Farage et D. Janjic: *Chimia* 34 (1980) 342.
- 2 V.J. Farage, Ph. Stroot et D. Janjic: *Helv. Chim. Acta* 60, (1977) 231.
- 3 V.J. Farage et D. Janjic: *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1539.
- 4 V.J. Farage et D. Janjic: *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 433.
- 5 P. de Kepper: Thèse de Doctorat, No. 589 (1978) Université de Bordeaux I.
- 6 S. Barkin, M. Bixon, R.M. Noyes et K. Bar-Eli: *Int. J. Chem. Kinet.* 10 (1978) 619.
- 7 R.M. Noyes: Correspondance privée (1981).

Vortragsreferate

Basler Chemische Gesellschaft

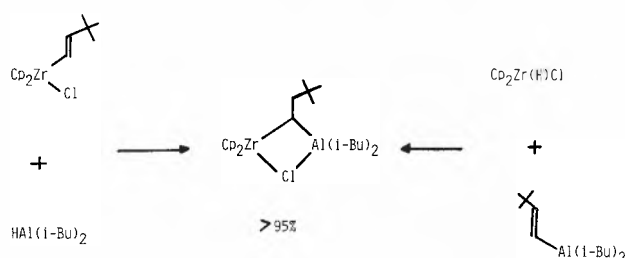
14. Mai 1981

Prof. J. Schwartz and M.F. Semmelhack, Princeton University, Department of Chemistry, Princeton, NJ 08544/USA

Rational Development of Transition Metal Reagents for Organic Synthesis

Part I. New "Wittig" Reagents

Recent developments indicate that a methylene-bridged bimetallic complex of titanium and aluminium is a useful reagent for the conversion of ketones to olefins or esters to enol ethers. This latter observation, especially, suggests that alkylidene transfer reagents of activity greater than that noted for typical Wittig reagents may be in the offing. Because of the means of synthesis,

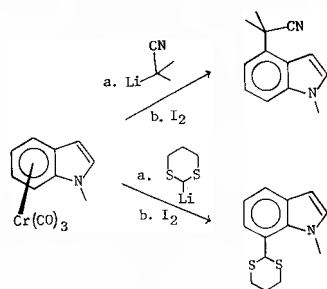


though, it is not possible to prepare alkylidene transfer reagents other than methylene through a route analogous to that known for the simplest member of the series. We have now developed a method for the preparation of a family of alkylidene-bridged

bimetallic species which show potential as active "Wittig" reagents. This route involves metal hydride addition to an alkenylmetal complex. The regiochemical course of this reaction was discussed as a function of the nature of substituents on the doubly bound carbons in the precursor. Manipulation of ligands in the alkylidene-bridged species was discussed as one method for their activation as alkylidene transfer reagents. Analysis of the possible reactivity modes for these alkylidene-bridged species suggests that specific metal ligand interactions can be exploited to activate them via carbene complex analogs.

Part II. New Selectivity in Nucleophilic Aromatic Substitution.

Transition metals can promote the formation of carbon-carbon bonds through special mechanism, as seen above, and also by acting as a polarizing unit much like classical functional groups such as cyano, carbonyl, phenyl, etc. Soon after the first arene-metal complexes were prepared, it was recognized that the metal-ligand system could act as a powerful reservoir of electron density, donating or withdrawing, and thereby strongly perturb the normal reactivity of the arene. The addition of reactive carbon nucleophiles to arene-chromium tricarbonyl complexes occurs under exceptionally mild conditions and has been developed as a method for nucleophilic aromatic substitution. A two-step addition/oxidation procedure has been defined which allows direct substitution for hydrogen. An important difference compared to classical nucleophilic substitution is that the activating group $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ is bound more-or-less equally to each of the arene ring carbons, and can exert no obvious direct orienting influence. Nevertheless, high regioselectivity is often observed in the addition of anions to substituted arene- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ complexes, and the selectivity cannot be easily rationalized by consideration



of the directing effects of the substituents alone. The chromium tricarbonyl system *does* influence the orientation of incoming nucleophiles, and we have begun to probe for the origins of this influence. The current state of our understanding was discussed, using examples of selective reactions and bringing into the picture frontier orbital interactions, charge densities on the arene ligand, and conformational effects of the metal-ligand system. The goal is to understand potentially useful selectivity such as that observed with the indole complex, where the site of substitution depends on the nature of the anion.

Summarized by the authors

Chemische Gesellschaft Fribourg

26. Mai 1981

Prof. Dr. L. Sacconi, Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università, Istituto CNR, Firenze/Italia.

Recent achievements in the field of metal complexes with tertiary phosphines.

Tripodal tritertiary phosphines as 1,1,1-tris(diphenylphosphino-methyl) ethane, triphos, and tris(2-diphenylphosphinoethyl)amine, np_3 , are capable: a) to act as tridentate or tetradentate ligands; b) to promote several reactions with formation of several types of metal complexes which are here presented.

By reaction of cobalt(II) aquacation with triphos and HSR ($R = H, Me$) different dinuclear metal complexes are formed with formulae

$[(triphos)Co(\mu-SR)_2Co(triphos)]^{2+}$ and $[(triphos)Co(\mu-S)_2Co(triphos)]^{0, +, 2+}$. These dinuclear complexes contain from 32 to 34 valence electrons. Those with 34 electrons present antiferromagnetic behavior. These properties are explained in terms of a molecular orbital treatment of the type suggested by Hoffmann and Burdett for unpuckered dinuclear metal complexes.

The ligands triphos or/and np_3 in presence of compounds of iron, cobalt, nickel, rhodium, iridium and palladium by reaction with THF solutions of white phosphorus, P_4 , or yellow arsenic, As_4 , form mononuclear or dinuclear sandwich complexes containing the cyclo-triphosphorus or cyclo-triarsenic units which behave as 3π - electrons rings.

The metal complexes formed have the general formulae $[(triphos)M(\eta^3-P_3)]$ ($M = Co, Rh, Ir$) and $[(np_3)Co(\eta^3-P_3)]$; $[(triphos)M'(\eta^3-P_3)M''(triphos)]^{+, 2+, 3+}$ ($M = Co, Ni, Rh, Ir, Pd$). The complexes can be also of the ethero-metal type.

An iron complex can be formed by using the ethyl derivative of triphos, p_3Et_6 : $[(triphos)Co(\eta^3-P_3)Fe(p_3Et_6)]^{2+}$. Many of the complexes here presented are paramagnetic. The number of valence electrons range from 30 to 34. This unprecedented magnetic behavior can be accounted to by a molecular orbital treatment of the type suggested by Hoffmann.

With the ligand np_3 one can obtained the complexes of general formula $[(np_3)M(\eta^3-P_4)]$ ($M = Ni, Pd$) which contain an intact tetrahedral molecule P_4 σ -bonded to the metal.

Also the complexes formed with the ligand triphos, cobalt aquacations and CS_2 are of some interest. Among these compounds there is the CS_2 -bridged dinuclear diamagnetic complex $[(triphos)Co(\eta^3-CS_2)Co(triphos)]^{2+}$. By using the ligand p_3Et_6 the unexpected complex $[(p_3Et_6)Fe S_2C(PET_2-CH_2)_2C(CH_3)_2]^{2+}$

is obtained. This is the first fivecoordinated complex of iron(II) in a singlet state.

The tertiary phosphine PEt_3 , in the presence of nickel(II) aquations and H_2S , from diamagnetic tri- and enneanuclear dications having formulae $[Ni_3(\mu^3-S)_2(PEt_3)_6]^{2+}$ and $[Ni_9(\mu^3-S)_6(\mu^4-S)_3(PEt_3)_6]^{2+}$ which were completely characterized.

Summarized by the author

Basler Chemische Gesellschaft

11. Juni 1981

Prof. Dr. M. Seefelder, Vorsitzender des Vorstands BASF Aktiengesellschaft, 6700 Ludwigshafen/BRD

Indigo in Kultur, Wissenschaft und Technik

Der Indigo ist der älteste blaue Farbstoff. Seine Geschichte lässt sich etwa 5000 Jahre zurückverfolgen. Die Gewinnung aus der subtropischen Indigopflanze oder dem europäischen Färberwaid setzt subtile handwerkliche Kenntnis voraus, da die Färbung nur über einen Gärungsvorgang erzielt werden kann. Diese «Biotechnologie» gehört neben der Herstellung alkoholischer Getränke, der Brotherstellung durch Säuerung und der Käsezubereitung zum frühesten Kulturbesitz der Menschheit.

Nach einer wechselvollen kulturhistorischen Geschichte nahm sich die junge wissenschaftliche Chemie im vorigen Jahrhundert dieses rätselhaften Stoffes an. In mühevoller und zäher Arbeit gelang vor rund 100 Jahren die Strukturaufklärung. Die Wissenschaft konnte auch zeigen, dass der geheimnisumwitterte Purpur, der aus bestimmten Meeresschnecken gewonnen wurde, chemisch ein naher Verwandter des Indigos ist.

Die technische Synthese des «Königs der Farbstoffe» bereitete ungewöhnliche Schwierigkeiten, die mit grossem unternehmerischem Mut angegangen wurden. Die Badische Anilin- & Soda-Fabrik wagte einen Einsatz, der die Höhe des gesamten damaligen Aktienkapitals erreichte. Um die Jahrhundertwende gelang es endlich, ein wirtschaftliches Verfahren zu entwickeln.

In kurzer Zeit verdrängte der synthetische Indigo zwar das Naturprodukt, wurde aber seinerseits bald darauf von neuen blauen Farbstoffen ersetzt, die ihn in den Echtheitseigenschaften übertreffen. Blaugefärbter Stoff, über viele Jahrhunderte und Jahrtausende ein besonderes Privileg, wurde nicht nur zu einer Alltäglichkeit, sondern sogar zum bevorzugten Material für Berufskleidung. Der Indigo fand nur noch in bestimmten kulturellen Enklaven, wo man ihm wegen der dort gepflegten handwerklichen Traditionen treu blieb, Verwendung. Als Handelsprodukt hatte er nur noch wenig Bedeutung.

Ende der sechziger, Anfang der siebziger Jahre beginnt jedoch für diesen Farbstoff eine neue Blüte. In der Jeansmode ist der Indigo gerade wegen seiner schlechten Reibechtheit die begehrte Signalfarbe. So verhelfen die Jeans, die zur Uniform der Non-konformisten werden, dem altherwürdigen Indigo zu einem Comeback. Und alles deutet darauf hin, dass der Indigo die Menschheit noch ein weiteres Stück begleiten wird, wobei sich sein Symbol-Gehalt allerdings völlig gewandelt hat. Autoreferat

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

24. Juni 1981

Prof. Dr. H.H. Jaffé, Department of Chemistry, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio, 45221/USA.

The Calculation of Spectra of Organic Molecules

We have developed a semi-empirical quantum mechanical method under the name of CNDO/S, designed for the calculation of the absorption spectra of molecules primarily of the first row, and primarily organic. The method is a variant of Pople's CNDO/2 method. There are three essential changes required to make the original CNDO method adaptable to our purpose: 1) It is necessary to introduce at least a limited amount of configuration interaction. 2) It is essential to scale electron repulsion integrals

in a manner analogous to that used previously in the Pariser Parr semi-empirical π -electron methods. 3) It was found essential to scale the resonance integrals (β) for π -type overlap; we believe this corrects for the assignment of the same parameter for S and P orbitals. The method remains rotationally invariant since the π -component of overlap of all integrals is treated alike.

The method so elaborated has been applied widely in many laboratories to the representation and prediction of absorption spectra of a wide variety of organic and some inorganic molecules. Although no careful statistical evaluation is available, our estimate of the median deviation of observed spectra is about .1 ev. The method also gives a rather good indication of intensity, although the uncertainty here probably approaches a factor of 2. The method has been extended to the calculation of doublet and triplet state energies, and while the precision is probably a little less good, the results have been respectable.

In view of these successes, we have felt that our method provides excited wave functions which express the nature of the excited states in a reasonable fashion. In view of this conviction, we have applied these wave functions to the calculations of a number of excited state properties: dipole moments, polarizabilities, spin orbit coupling coefficients, and vibronic coupling, among others. Recently, we have extended the method to comprise the elements of the second row of the periodic system, including the 3d-electrons. In view of earlier work in this laboratory, we have made the screening coefficient of these orbitals variable, calculated by Burns' rule from the occupation given by the density matrix of an earlier calculations. We have long felt that this kind of variable d-orbital was an absolute requirement for calculations of compounds of these elements and have found the results to be very encouraging. Summarized by the author

Biochemische Gesellschaft Bern

26. Juni 1981: Roland Richterich Gedenkvorlesung
Prof. Dr. H. Keller, Institut für Klinische Chemie und Haematologie des Kantons St. Gallen, 9000 St. Gallen.

Reflections on the development of clinical chemistry

Clinical Chemistry is more than a mere collection of particular analytical methods, techniques and instruments. It is not a technical subspecialty but an autonomous, scientific, medical discipline, which, however, is still striving for general recognition. The present paper examines the weaknesses of the status quo and makes recommendations for further improvements:

Methodological and instrumental developments should not be a monopoly of industrial laboratories. Clinical chemical laboratories of all sizes should participate more frequently in research-projects. Clinical studies emphasizing the viewpoint of the laboratory are as necessary as is basic research. In the field of intensive medicine the demands for chemical monitoring will increase. This brings new scientific and technical problems representing challenging tasks for clinical chemists.

On the other hand, if the sceptical attitude towards medicine should spread further, the so-called technical branches including clinical chemistry will be one of the first to be incriminated as the cause of inappropriate expansion. In order to avoid this it will be necessary to solve certain tasks, which are defined as follows: Determination of the medical efficiency of the tests presently used and elimination of all inefficient methods; development of new tests of high medical utility; intensification of basic research and applied clinical studies; intensification of the clinical chemical education of physicians, students, technicians and nurses. Above all, it is important to strengthen the reputation of clinical chemistry in all possible ways. Summarized by the author

Berner Chemische Gesellschaft

1. Juli 1981

M. Schnitzer, Chemistry and Biology Research Institute, Agriculture Canada, Ottawa, Ontario K1A 0C6, Canada.

The Chemistry of Humic Substances

Organic matter occurs in all terrestrial and aquatic environments on the earth's surface. About 70–80% of the organic matter in predominantly inorganic soils consists of humic materials, i.e., humic acid (HA), fulvic acid (FA) and humin. The remainder is composed mainly of polysaccharides and protein-like substances. The oxidative degradation of HA's, FA's and humins, from widely differing environments, produces aliphatic, phenolic and benzene-carboxylic acids. In addition, smaller amounts of n-alkanes and substituted furans can also be identified. The most abundant aliphatic degradation products are n-fatty acids (the n-C₁₆ and n-C₁₈ acids) and di- and tri-carboxylic acids. Major phenolic acids produced include those containing with between 1 and 3 OH groups and between 1 and 5 CO₂H groups per aromatic ring. Prominent benzene-carboxylic acids are the tri-, tetra-, penta-, and hexa-forms. The degradation of a unit weight of HA usually produces more benzene carboxylic but fewer phenolic acids than does that of FA. These aromatic acids could have originated from more complex aromatic structures or could have occurred in the initial HA and FA in essentially the same forms in which they were isolated, but held together by relatively weak bonding such as hydrogen-bonds.

CPMAS ¹³C NMR spectra of HA's and FA's show well defined signals for unsubstituted aliphatic C (0–50 ppm), ether and carbohydrate C (60–72 and 106 ppm), aromatic C (130 ppm), oxygen-substituted C of phenols (150 ppm), carboxyl C (175 ppm) and carbonyl C (180–200 ppm). From these spectra the carbon aromaticity of HA is computed to be 58%, that of FA 68%. Aromaticities calculated from chemical degradations are 69 and 71%, respectively, for the same materials.

Surface pressure, and viscosity measurements show that at sample concentrations greater than 35–50 × 10⁻⁴ g/mL, at pH 2 and lower, and in the presence of > 0.05 M NaCl, FA behaves like a fully coiled, uncharged polymer. But at lower sample and neutral salt concentrations and higher pH values, HA and FA act like flexible linear polyelectrolytes. Especially striking is the effect of pH on the molecular weight. At pH 2.0, \bar{M}_n and \bar{M}_v of FA are 4270 and 9720, respectively. At pH 6.5, these values are 1020 and 2290, while at pH 9.5, they are 1080 and 2450, respectively. Thus, at pH 2.0, four FA molecules combine to form an aggregate held together mainly by intermolecular hydrogen bonding.

Thus, humic substances are not macromolecules built up of identical monomeric units but rather associations or aggregates of structural units of microbiological, polyphenolic, lignin and condensed lignin origins. The structural units or "building blocks" are held together by low-energy bonds. Especially important in these interactions are intra- and inter-molecular hydrogen bonds. X-ray analyses, viscometry and electron microscopy all point to relatively "open", flexible structures, perforated by voids of varying dimensions which can trap or fix organic and inorganic substances that fit into the voids, provided that the charges are complementary, and that can also interact with these substances on their surfaces.

Important characteristics of all humic materials are their ability to form water-soluble and water-insoluble complexes with metal ions and hydrous oxides, and to interact with minerals and a wide variety of organic compounds, including alkanes, fatty acids, pesticides, herbicides, proteins, carbohydrates, etc. Of special concern is the formation of water-soluble complexes of FA with toxic metals and organics which can increase the concentrations of these constituents in soil solutions and natural waters to levels that are far in excess of their normal solubilities. The reaction mechanism involved in the formation of metal-humate and -fulvate complexes are chelation, inner and outer sphere complex formation, adsorption and coprecipitation. Which type of interaction predominates will depend on the specific metal ion, the pH of the system and the HA and FA concentration.

Summarized by the author

Angewandte Chemie / Ingenieurwesen

Trennung von Enantiomeren mittels moderner Flüssigkeits-Chromatographie



Wolfgang Lindner
Institut für Pharmazeutische
Chemie der Universität Graz,
A-8010 Graz, Österreich

Abstract

Analytical and preparative separations of enantiomers have become of increasing interest in pharmacology, pharmaceutical chemistry and other fields of chemistry. Consequently, based on a better understanding of fundamental chiral separation mechanisms, new chromatographic resolution methods have been developed in the last few years. Describing representative examples the most promising enantioselective liquid chromatographic (LC) resolution methods are presented and discussed in more detail in this article, whereby it is also focussed on aspects using these chiral packings for high performance liquid chromatography (HPLC).

1. Einleitung

Die rapid wachsende Zahl an Publikationen, welche die Trennung von optisch aktiven Verbindungen zum Inhalt haben, gibt Zeugnis über die steigende Bedeutung dieses Themas, das nicht zuletzt durch die Erkenntnisse der modernen Pharmaforschung genährt wird.

Ausgehend von den Naturstoffen, die durchwegs in optisch reiner Form vorliegen und oft erst dadurch ihre spezifischen physiologischen Steuerfunktionen entfalten können, erkannte man die Notwendigkeit optisch reine, definierte Verbindungen zu synthetisieren und in den biologischen Kreislauf einzuschleusen. Gegenwärtig sind noch die Erinnerungen an die Folgen des Wirkstoffes Thalidomid; zu spät erkannte man, dass nur das (S)-(-)-Enantiomer teratogene Eigenschaften besitzt, während das (R)-(+)-Thalidomid selbst bei höchster Dosierung im Tierversuch zu keinen Missbildungen führt [1]. Dieses Beispiel darf nicht verallgemeinert werden, denn grossteils ist nicht mit einem derartig dramatischen Unterschied der Wirkungsspektren der einzelnen Enantiomeren zu rechnen, doch selbst eine Verbindung ohne vorerst ersichtlicher phy-

siologischer Wirksamkeit muss zumindest abgebaut werden und auch dies kann belastend für das biologische System sein.

Vor dem Hintergrund dieser zukunftsweisenden Erkenntnisse zeichnet sich mit wachsender Bedeutung die Notwendigkeit ab, rasche und leistungsfähige Razemat-spaltungsmethoden zu entwickeln und modernen stereospezifischen Syntheseverfahren beizustellen.

Optische Isomerie

Bevor auf die einzelnen Razemat-trennverfahren und deren zugrundeliegenden Trennmechanismen näher eingegangen wird, sei in Erinnerung gebracht durch welche Strukturparameter optische Aktivität, d. h. Drehung der Schwingungsebene linear polarisierten Lichtes nach rechts oder links hervorgerufen werden [2]:

a) Bei ungleich substituierten Verbindungen mit tetraedrischer tetrakovalenter Bindungsanordnung der Zentralatome Kohlenstoff, Silicium, Germanium, Phosphor, Zinn oder Blei sowie Ammonium- und Aminoxid-Stickstoff.

Kohlenstoff stellt das am häufigsten vorkommende chirale Zentrum biologisch wichtiger Substanzklassen dar.

b) Bei ungleich substituierten Verbindungen des trikovalenten Stickstoffes mit tetraedrischer Anordnung der Bindungen, deren extrem leicht verlaufende Razerisierung über die Waldenumkehr durch räumlich starre Fixierung gehindert ist (z. B. Tröger'sche Base) sowie bei den Sulfonium- und Selenoniumsalzen, deren Substituenten ebenfalls spiegelbildlich (tetraedrisch) angeordnet sind (z. B. Sulfoxide).

c) Bei Verbindungen deren freie Drehbarkeit um Einfachbindungen durch sterische Hinderung gehemmt ist (z. B. 0,0'-di-substituierte Biphenyle).

d) Durch Nichtplanarität polykondensierter Ringsysteme (Helicene).

Die klassische Methode der Trennung optischer Isomeren basierend auf Pasteurs Entdeckung der Razemat-trennung via fraktionierter Kristallisation diastereomerer Salze ist auch heute noch sehr verbreitet, speziell im präparativen Bereich. Obwohl meist verlustreich und langwierig, sowie wegen der Salzbildung auf Säuren und Amine beschränkt, stellt sie derzeit das einzige Trennverfahren für bestimmte Enantiomergemische dar.

Eine umfassende Literaturübersicht der gebräuchlichsten chiralen Salzbildner wird von Newman gegeben [3]. Daneben versuchte man (anfänglich mit geringem

Erfolg) auch auf chromatographischem Wege Razematrennungen zu bewältigen [4]. Die jüngsten Entwicklungen auf diesem Gebiet zeigen, dass chromatographische Trennmethode sehr vielversprechend sind; Übersichtsartikel von *Blaschke* [5], *Krull* [6], *Lochmüller* [7], *Audebert* [8] sowie *Davankov* [9] dokumentieren dies deutlich. Und hier wiederum zeichnet sich die Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) als stark bevorzugte Trennmethode ab, zumal sie sowohl analytisch wie auch (semi)präparativ angewandt werden kann. Diese Entwicklung überschaubar und zusammenfassend darzustellen, soll Ziel dieses Aufsatzes sein, wobei dessen Gliederung nach den einzelnen HPLC-Trennmethode und ihren Trennmechanismen erfolgt. Nicht alle im folgenden besprochenen flüssigkeits-chromatographischen Trennverfahren verdienen derzeit das Attribut «high performance», doch darf man annehmen, dass auch diese bald dem heutigen Stand der HPLC nahe kommen werden.

2. Razematrennungen auf direktem Weg

Unter diesem Begriff werden sämtliche Trennmethode erfasst, bei denen die Razemate unterivatisiert oder via Derivatisierung der Enantiomerenpaare mit nicht optisch aktiven Derivatisierungsreagenzien zur Auftrennung gebracht werden können.

Vor kurzem erschien von *Audebert* [8] eine ausführliche Arbeit über die direkte Enantiomerentrennung in der Flüssigkeitschromatographie, worunter auch eine interessante Statistik über die verwendeten Trennmethode angeführt ist.

Mechanismen, welche direkte chromatographische Enantiomerentrennung ermöglichen.

Als Basis aller weiteren Diskussionen gilt vorerst, dass zur «Erkennung» eines chiralen Moleküls (Selektand) unbedingt ein chiraler Selektor notwendig ist. Diese Erkennung ist wiederum nur möglich, wenn es zu einer stereospezifischen räumlichen Fixierung (oder Abstossung) der beiden Partner zueinander kommt, wobei sämtliche zwischenmolekulare Bindungskräfte zur Ausbildung von Fixierstellen denkbar sind. Im räumlich dargestellten Modell in Abb. 1 wird versucht die Vorstellung zu vermitteln, dass dies vorerst durch ein Drei-Punkt-Bindungssystem verwirklichtbar ist, sofern

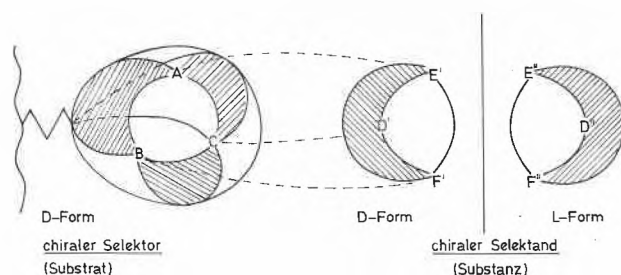


Abb. 1: Modell der Drei-Punkt-Bindungs-Regel von *C. Dalgliesh*; [10]

die Bindungskräfte gleichzeitig wirksam werden und zumindest eine Bindung stereospezifisch ist. Diese Regel wurde von *Dalgliesh* [10] aufgestellt, wobei sie nur als Minimumforderung anzusehen ist und die Bindungsanzahl jederzeit auch erweitert sein kann. Als Bindungskräfte sind wirksam: Dipol-Dipol Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Coulomb'sche Kräfte, π - π -Interaktionen (Charge-Transfer-Komplexierung) und gegenseitige hydrophobe Wechselwirkungen.

Neben der sterischen Fixierung des Selektanden am Selektor nach eben Beschriebenem gibt es auch noch Spezialfälle chiraler Erkennung. Hier sind im besonderen chirale Hohlraumstrukturen von Polymeren, welche aussergewöhnliche Enantioselektivitätseffekte kreieren, zu erwähnen.

Eine Dreipunkt Fixierung ist in derartigen Systemen nicht zwingend notwendig, doch zeigt sich, dass gerade dann grosse Enantioselektivität zu erwarten ist, wenn neben der sterischen «Harmonie» noch weitere Bindungskräfte, wie etwa Wasserstoffbrückenbindungen, wirksam sind. Ähnliche Bindungsmechanismen dürften für die Enantioselektivität von chiralen Polyamidgelen, wie sie *Blaschke* [5] beschrieben hat, verantwortlich sein. Eine weitere Reduzierung der Drei-Punkt-Prämisse stellt die chirale Ligandenaustausch-Chromatographie (CLEC) dar, bei der zwei weitere Bindungsstellen der Selektanden via einem chelatisierbaren Metallion räumlich an einen Selektor-Chelatbildner über Kristallebenen fixiert sind. Eindrucksvolle Trennergebnisse sind im Späteren beschrieben.

Bevor auf die einzelnen Trennmethode näher eingegangen wird, sollte man die Frage der Kinetik der Gleichgewichtseinstellung diskutieren und die daraus sich ergebende Form der chromatographischen Banden betrachten. Wie eingangs ausgeführt, ist zur Erreichung von chiraler Erkennung neben dem Adsorptionsprozess auch noch die stereospezifische Orientierung zwischen Selektor und Selektand notwendig, wozu es einer relativ grossen Anzahl von gleichzeitig effektiv werdenden Bindungspunkten bedarf, die erstens reversibel sein müssen und sich zweitens rasch ins Gleichgewicht einstellen müssen, denn nur dann ist eine hohe chromatographische Effizienz zu erwarten. Demzufolge scheinen die Begriffe Effizienz und Enantioselektivität eines chromatographischen Trennsystems gegenläufig; die Verbesserung des einen ist zumeist mit der Verschlechterung des anderen gekoppelt. Variationen von chromatographischen Parametern wie z. B. der Massentransport im Austauschprozess, können helfen dieses Dilemma zu überkommen, wie es sich im besonderen bei der Liganden-Austausch-Chromatographie zeigte.

2.1. Chirale Ligandenaustauschchromatographie (CLEC)

Da gerade diese Trennmethode auf Grund der zahlreich erschienenen Publikationen (Tabelle 1) stark bevorzugt scheint, ist deren Besprechung zuvorderst ge-

reicht, ohne damit eine Gewichtung der Leistungsfähigkeit einzelner Trennmechanismen vornehmen zu wollen. Ein eindrucksvolles Zeugnis dieser Entwicklung geben die Arbeiten von *Davankov* [9].

Trennprinzip: Die Grundlagen der CLEC stellen Komplexierungsmodelle von Metallionen und optisch aktiven Chelatbildnern dar, wobei sowohl der Selektor (kovalent oder adsorptiv an einer Matrix gebunden) als auch der Selektand chelatringbildende Strukturmerkmale aufweisen müssen. Es kommt somit zur Ausbildung von gemischten Chelatkomplexen mit zwei ungleichen, optisch aktiven Liganden; dem Gesamtkomplex sind somit diastereoisomere Eigenschaften zuzuschreiben. Dies ist nur eine, und mit Blickrichtung Chromatographie, die wichtigste Form der Diastereoisomerie in Metallkomplexen; weitere «chirale Elemente», die dies hervorrufen können, sind übersichtlich im Review Artikel von *Bernauer* [11] beschrieben. Um eine räumliche Vorstellung von einem chiralen gemischten Liganden-Komplex zu erhalten, ist dieser modellhaft in Abb. 2 dargestellt, wobei die Erfassung der genauen Konformation nur mittels Kristallstruktur Analysen möglich ist; die in der Literatur beschriebenen Austauschmodelle sind praktisch ausschliesslich empirische, da deren spektroskopische Untersuchung äusserst schwierig ist.

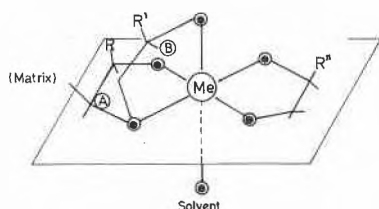


Abb. 2: Modell von gemischten Liganden-Komplexen: A = 5-Ring; B = 6-Ring; R, R', R'' = H oder chirale Substituenten; O = Liganden Atome (N, O, S, P); Me = Metallion

Für die Vielfalt der Orientierungsmöglichkeiten (Koordination und Geometrie) der Liganden in derartigen Mischkomplexen sind folgende Parameter in Betracht zu ziehen:

- Die Natur der Liganden Atome (N, O, S, P)
- Die Art der funktionellen Gruppen denen die Liganden Atome angehören (z.B. N in Amin, Amid, Nitril)
- Die Grösse der ausbildbaren Chelatringe (Vier-, Fünf- oder Sechsringe)
- Die Zahl der ausbildbaren Chelatringe (zwei-, drei- und mehrzählige Liganden)
- Die Art wie die Chelatringe angeordnet sind (z.B. peripher oder facial bei einem linearen dreizähligen Liganden)
- Die Grösse (Raumerfüllung) und Position von (optisch aktiven) Substituenten am Chelatring
- Die Natur des Metallatoms bzw. Ions, dessen Oxidationszustand sowie dessen Koordinationszahl (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{3+} etc.).

Die vorstellbaren Variationsmöglichkeiten der Geometrie und damit auch der Komplexstabilität von diastereomeren Selektor-Selektand Michkomplexen, lassen ahnen, welche hohe stereospezifische Bindungsselektivitäten (Enantioselektivitäten) erhaltbar sind, aber auch wie hochspezifisch die Bindungsstellen harmonisieren müssen; jeder racemische Selektand benötigt somit einen ihm möglichst gut angepassten optisch aktiven Selektor, welcher speziell mit einer optisch aktiven Form des Selektanden hohe Komplexbildungstendenz zeigt.

Dieses statische Modell auf das dynamische System der Chromatographie übertragen bedeutet, dass gute Enantioselektivität dann zu erreichen sein wird, wenn die Kinetik der Assoziations- und Dissoziationsprozesse (= Ligandenaustausch) für die beiden Diastereomerenpaare genügend unterschiedlich ist. Den Ligandenaustauschprozess während des Chromatographievorganges kann man sich nun so vorstellen, dass die Mobile Phase Komponenten enthält, welche an Stelle des Selektanden (oder auch Selektors) ebenfalls, aber deutlich schwächer als dieser, an den Selektor via Komplexierung koordiniert und somit als Verdränger wirksam werden.

Auch Solvatisierungseffekte sollten in die Betrachtung der komplexen Austauschprozesse miteinbezogen werden, zumal es sich sowohl beim Selektor wie auch dem Selektanden um recht polare Verbindungen handelt. Hauptsächliche Komponenten der Mobilen Phase und damit ebenfalls Variable in der CLEC sind: H_2O , OH^- , NH_3 , MeOH , Acetonitril, Acylreste (z. B. AcO^- , H_2PO_4^- etc.). Nachdem die notwendigen Strukturmerkmale der Selektanden unter weitgehender Berücksichtigung der vorhin erwähnten Punkte a-f) in der CLEC vorgegeben sind, kommt somit der Auswahl des Selektors zur Erzielung ausreichender chromatographischer Enantioselektivität entscheidende Bedeutung zu, welche im Folgenden im Lichte der bisher publizierten Ergebnisse, welche in Tabelle 1 und dem zugehörigen Schema 1 zusammengefasst sind, diskutiert werden.

Schema 1: Kovalent gebundene chirale Chelatgruppen (chirale Selektoren in der CLEC).

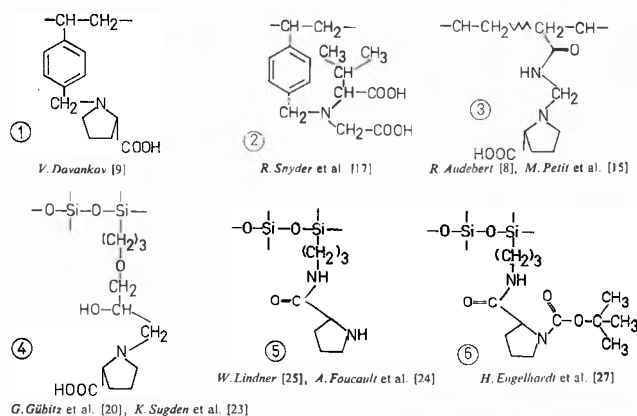


Tabelle 1: Kovalent gebundene chirale Stationäre Phasen (Selektoren) in der CLEC

Selektor-Gruppen (stationärer Ligand)	Matrix	Metall Ion	Selektanden (mobile Liganden)	Jahr	Literatur
21 verschiedene L-AA	Polystyrol	Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺	D,L-AA, Mandelsäure	1968–1980	V. Davankov [9] und darin enthaltene Zitate
L-Pro, L-OHPro, L-allo-OHPro, L-Azetidin-Karbonsäure	Polystyrol	Cu ²⁺	D,L-AA, Mandelsäure, 2-Aminpropanol (1), D,L-(³ H)Val	1979 1980	V. Davankov et al. [12] N. Myasoedov et al. [13]
(R)-N', N'-Dibenzyl-1,2-diaminopropan	Polystyrol	Cu ²⁺	D,L-AA	1980	V. Davankov und A. Kurganov [29]
L-Pro	Polystyrol	Cu ²⁺	D,L-AA	1978 1977 1976	J. Jozefonvicz et al. [16] M. Petit und J. Jozefonvicz [15] E. Tschuchida et al. [89]
N-Carboxymethyl-L-Val	Polystyrol	Cu ²⁺	D,L-AA	1972	R. Snyder et al. [17]
L-Pro, L-AA	Polyacrylamid	Cu ²⁺	D,L-AA	1977 1979	B. Lefebvre et al. [18,19] R. Audebert [8]
L-Pro	Kieselgel	Cu ²⁺	D,L-Tyr, D,L-Trp	1979	G. Gübitz et al. [20]
L- bzw. D-Pro, L-OHPro, L-Val, L-His	Kieselgel	Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ³⁺ Zn ²⁺	D,L-AA	1981	G. Gübitz et al. [21, 22]
L-Pro	Kieselgel	Cu ²⁺	D,L-Pro	1980	K. Sugden et al. [23]
L-Pro-Amid	Kieselgel	Cu ²⁺	D,L-Trp, D,L-Tyr, D,L-Phe	1979	A. Foucault et al. [24]
L-Pro-Amid	Kieselgel	Cd ²⁺	Dns-D, L-AA	1980	W. Lindner [25, 26]
t-BOC-L-Pro-Amid	Kieselgel	Cu ²⁺	Dns-D, L-AA, D, L-Pro	1980	H. Engelhardt und S. Kromidas [27, 28]
lineares Polyacrylamid-L-Pro-amid	adsorptiv an Kieselgel geb.	Cu ²⁺	D, L-AA	1981	J. Boué et al. [30]

D,L-AA razemische Aminosäuren
L-Pro ec. übliche Abkürzungen für Aminosäuren
Dns-D, L-AA Dansylderivate der Aminosäuren

2.1.1. CLEC mittels kovalent fixierter Chelatbildner
Klar ersichtlich ist das dominierende Anwendungsfeld der CLEC, die α -Aminosäure-Razemattrennung unter Anwendung von α -Aminosäurederivaten als Selektorgruppen, worunter wiederum die cyclischen α -Aminosäuren (Prolin, Hydroxy-Prolin) die höchsten Enantioselektivitätswerte (α -Werte) erbringen. Kupfer als Chelatierungs-Ion scheint ebenfalls allen anderen Metallen hinsichtlich seiner Stereoselektivität überlegen zu sein. Die Arbeitsgruppen um Davankov und Rogozhin [9] leistete die wohl bedeutendsten Arbeiten auf dem Gebiet der CLEC und sie erkannten sehr früh, dass die Enantioselektivität nicht allein durch die Struktur des Selektor-Aminosäurerestes bestimmt wird, sondern auch entscheidend vom Aufbau der ihn umgebenden Matrix (Polystyrol). Vergleichende thermodynamische Studien der Stabilitäten von N-Benzyl-Pro- und N-Benzyl-Val-Cu(II)Komplexen geben Aufschluss, dass z. B. beim Valin die gleichpaarigen Komplexe (CuD₂) und (CuL₂) stabiler sind als die Mesostrukturen (CuLD) [31]. Prolin verhält sich hingegen umgekehrt [32]. Diese Ergebnisse auf das CLEC-System übertragen bedeutet nun, dass bei der L-Valin-Phase auf Grund der geringeren Komplexstabilität D-Valin zuerst eluiert wird,

wohingegen die L-Pro-Phase die Elutionsordnung L- vor D-Prolin aufweist. Diese Gesetzmässigkeit gilt bei der L-Pro-Phase für sämtliche zweizählig koordinierenden D, L-Aminosäuren, solche die drei koordinierbare Liganden aufweisen, wie etwa Asparaginsäure, Glutaminsäure, Histidin und allo-Hydroxy-Prolin, haben entgegengesetztes Verhalten, das durch den sterischen Aufbau derartiger Komplexe hervorgerufen wird.

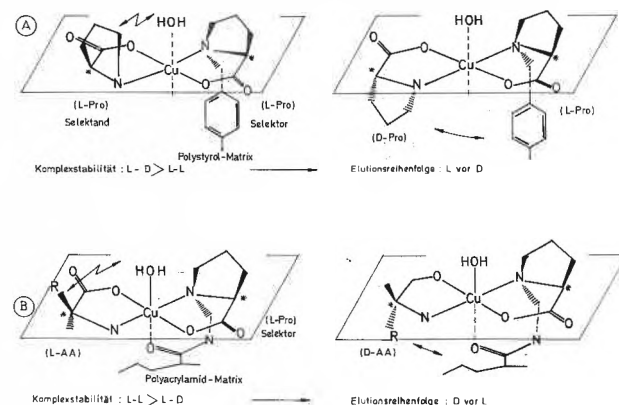


Abb. 3: Chirale Chelatkomplex-Modelle: A Polystyrol-L-Pro-Cu-L, D-Pro nach V. Davankov [9]; B Polyacrylamid-L-Pro-Cu-L, D-Pro nach R. Audebert [8] und D. Muller et al. [33]

Auf Grund spektroskopischer Untersuchungen [9] konnte man das Modell in Abb. 3 des diastereoisomeren Chelatkomplexes der L-Pro-Polystyrol-Phase annehmen, wohingegen man die Struktur des L-Pro-Polyacrylamid Komplexes aus der Elutionsreihenfolge dieser Phase schloss (D vor L) [19]. Muller et al. [33] bestimmter derartige ternäre Komplexstabilitäten und erhärten die obigen Annahmen. Die Modellkomplexe in Abb. 3) lassen recht anschaulich erkennen, dass die Phenylgruppe der Polystyrolphase eine hydrophobe Bindungsstelle ist und damit via räumlicher Annäherung lipophiler Reste (sofern keine sterische Hinderung auftritt) erhöhte Komplexstabilität hervorruft. Der fixierte Ligand (L-Prolin) koordiniert zweizählig. Demgegenüber ist eine zusätzliche koordinative Beteiligung der Amidgruppe der Polyacrylamidphase, welche von Audebert [18] erstmals beschrieben wurde, am Gesamtkomplex wahrscheinlich; der gebundene Ligand chelatisiert das Cu(II) nun dreizählig und dessen Enantioselektivität wird durch eine gänzlich verschiedene Konformation und den daraus resultierenden sterischen Hinderungen bestimmt. Die Umkehr der Elutionsordnung könnte so eine Erklärung finden. Erhärtert wird diese Annahme durch die Tatsache, dass im L-Pro-Polystyrolsystem eine Umkehr der Elutionsreihenfolge bei dreizählig chelatisierenden mobilen Liganden (Asp, His, Glu, allo-OHPro) auftritt [9].

Auch die von Gübitz [20] angewandte Prolin-Phase dürfte ein fixierter dreizählig Ligand sein, dessen Stereoselektivität eben Gesagtem folgt. Darüber hinaus ist Struktur bzw. Grösse und Stellung des asymmetrischen Restes des fixierten wie auch mobilen Liganden (Art des Aminosäurerestes) von entscheidendem Einfluss auf die Enantioselektivitäten (D-L-Elutionsreihenfolge sowie Gesamtretentionsverhalten) der chiralen Phase. Davankov, in dessen Arbeitsgruppe bereits über 40 verschiedene chirale Liganden-Austausch-Harze synthetisiert wurden, beschreibt dies sehr eindrucksvoll [9]. Er versucht auch eine Erklärung für die Zunahme der Enantioselektivität mit erhöhter Temperatur zu geben und bringt Daten über den Einfluss der verschiedenen chelatisierbaren Übergangsmetallionen [9]. Kupfer-Ionen kreieren in zwei- und dreizählig Ligandensystemen die bei weitem stärkste Enantioselektivität, für höherzählige Liganden scheint Nickel bevorzugt. Als grobe Richtlinie der Reihenfolge der Komplexstabilität von Aminosäuren (AA) gilt: $\text{Cu} \gg \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cd}$.

Effektive Bodenhöhen in der CLEC:

Es handelt sich hier um ein Problem zu dessen erschöpfender Diskussion bis heute zu wenig Experimente vorliegen, doch scheint sich klar folgender Trend abzuzeichnen: Unter der Voraussetzung gleicher Selektor-Gruppen (L-Prolin) haben die chemisch gebundenen Kieselgelphasen [21, 25] etwa Faktor 10 geringere Bodenhöhen ($\sim 0,5$ mm HETP für $10 \mu\text{m}$ Teil-

chen) als die entsprechenden organischen Gele (Polystyrol bzw. Polyacrylamid). Eine mögliche Erklärung ist im Trennmechanismus sowie der Porenstruktur der Matrix zu suchen. Wie eingangs erwähnt, beteiligt sich die organische Matrix des Polystyrols sowie Polyacrylamids am Gesamtkomplex und ausserdem nimmt man an, dass es am Träger zur Ausbildung eines Matrix-AA-Cu²⁺-AA-Matrix Komplexes kommt, der beim Vorhandensein eines chelatisierbaren mobilen Liganden aufbricht und sich unter Ausbildung eines gemischten Liganden Komplexes [34] neu orientiert. Die Reversibilität sowie die Kinetik dieses Prozesses bestimmen die chromatographische Effizienz. Da dieser Mechanismus auch weitgehende Beweglichkeit der fixierten Liganden voraussetzt, kann man nun annehmen, dass an Kieselgel gebundene Ligandengruppen, welche eine möglichst lange Distanz-Kohlenstoffkette zur Kieselgeloberfläche haben, diese Forderung wesentlich leichter erfüllen als die kurzen Distanzketten in den organischen Gelen, welche darüber hinaus ja am Gesamtkomplex teilhaben. Relativ ungehinderte Orientierbarkeit des Mischkomplexes führt zur Reduzierung der Bodenhöhen.

Bisher wurden fast ausschliesslich Razematspaltungen von freien D,L-AA mit Hilfe der CLEC besprochen. Auch D,L-Aminosäurederivate sind mittels CLEC effizient trennbar und für die Aminosäure Analytik bedeutsam.

So lassen sich an der Kieselgel-L-Pro-Amidphase [25] mit Cd(II) als Metallion sämtliche Dns-D,L- α -AA trennen, mit Ausnahme von D,L-Prolin). Nickel(II) verhält sich ähnlich wie Cd(II), Cu(II) zeigt hingegen in diesem LEC-System geringere Enantioselektivität. Es ist anzunehmen, dass über den reinen Ligandenbindungsmechanismus hinausgehend noch Wasserstoffbrückenbindungsstellen wirksam werden. (Abb. 4).

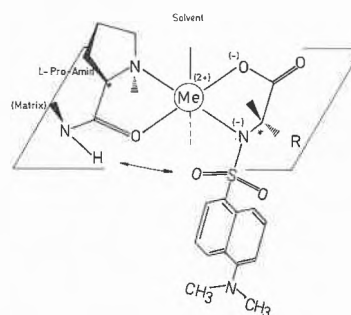


Abb. 4: Chelatbindungsmodell von Dns-Aminosäuren und L-Pro-Amid

Überdies haben wir Evidenz [35], dass das relativ saure Sulfonamid-Proton der Dns-AA durch die acidifizierende Wirkung des Metallions abgespalten wird und es zur Ausbildung eines neutralen Gesamtkomplexes kommt; die Coulomb'sche Anziehung forciert somit zusätzlich die Komplexbildung in Form der Chelatisierung.

Nächstfolgendes Beispiel der Auftrennung eines raze-

mischen Barbiturates (z.B. Hexobarbital, Abb. 5) festigt obig formulierten Trennmechanismus und eröffnet berechnete Hoffnung racemische Verbindungen mit Imidstruktur und deprotonisierbarem Imidproton mittels CLEC zu spalten [36].

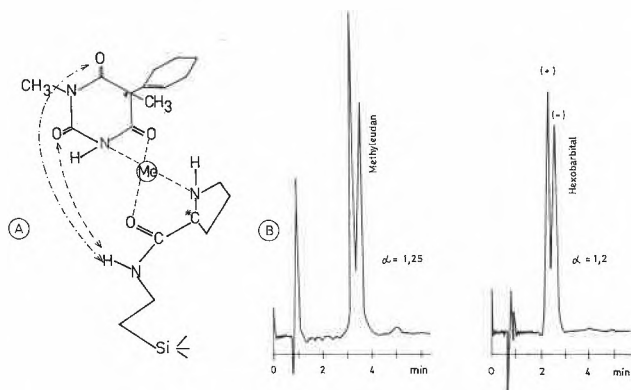
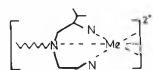


Abb. 5: A Chelatbindungsmodell von Barbituraten und L-Pro-Amid; B Enantiomerentrennung von racemischem Hexobarbital sowie Methyluridan. Säule: 200 x 4 mm I.D. gepackt mit L-Pro-Amid gebunden an Si 100 7 µm. Mobile Phase: 0,1 M NH₄Ac + 1 m M Cd(Ac)₂ (pH 9,0) – MeOH/70–40; Flow Rate: 3 ml/min, T = 50°C, Inj. Vol. 20 µl, Detektion: UV 254 nm.

2.1.2. CLEC mittels chiraler Additiva zur Mobilen Phase

Auf Grund der Erfahrungen der verschiedenen Arbeitsgruppen um Schill, Karger, Knox sowie Horwarth, um die wichtigsten Hauptautoren zu nennen, welche das Phänomen der Ionenpaarbildung ionisierter Komponenten chromatographisch nützten und damit gezielt Selektivität via ionisierbarer Additiva zur Mobilen Phase einführten, war es eine logische Weiterentwicklung, diese auch auf enantioselektive Trennsysteme auszuweiten.

Ein Ionenpaarreagenz, das optisch aktiv und zusätzlich auf Grund seiner Struktur chelatbildende Eigenschaften aufweist, ist z. B. das



2-Isopropyl-4-n-octyl-diethyltriamin (C₃*-C₈-dien) [35]

Es erfüllt die Anforderungen an derartige Additiva, hohe Komplexstabilitätskonstanten mit Übergangsmetallionen zu besitzen, und zeigt auch tatsächlich gute Enantioselektivität mit chelatisierbaren anionischen Verbindungen (Selektanden) in Reversed-Phase (RP) Trennsystemen. (Abb. 6).

Ähnliche HPLC-Enantiomerentrennungen sind mit N-Octyl-L-Pro-Amid als Additiv zu erreichen, wobei dessen Selektivität zu einer Umkehr der Elutionsordnung von Dns-D,L-AA führt [35–38].

Zwei Hauptzielrichtungen lassen sich mit dieser speziellen Art der CLEC verfolgen.

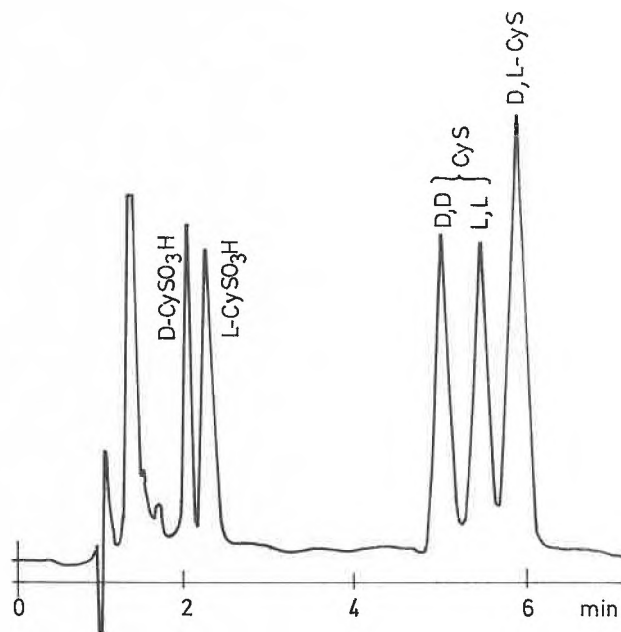


Abb. 6: Enantioselektive Trennung von D,L-Dns-AA an einem RP 8-(C₃*-C₈)-dien Zn(II) System. Bedingungen siehe W. Lindner et al. [35].

A) Die hohe Variabilität des Gesamtsystems, welche dem Anwender zur Verfügung steht. Er kann aus einer grossen Vielfalt einsetzbarer chiraler Chelatbildner, welche ohne zu grossen synthetischen Aufwand erhältlich sind, auswählen und sich somit relativ rasch hochselektive (enantioselektive) Selektor-Selektand Bindungssysteme erarbeiten. Die Konzentration der Mobilen-Phase-Additiva (Chelatbildner), sowie Art und pH der wässrigen Puffer und organischen Lösungsmittel sind variierbar, auch die einsetzbaren Stationären Phasen (Reversed Phase oder polare gebundene Phasen, Korngrösse und -beschaffenheit) bleiben frei wählbar.

Sämtliche Faktoren beeinflussen, zum Teil entscheidend, das Retentionsverhalten der Selektanden sowie die (Enantio-)Selektivität des Gesamtsystems. Ob diese nun in der Mobilen Phase oder an der Stationären Phase, welche unter anderem als Schicht von adsorptiv gebundenem Chelatbildner (welche durch die Adsorptionsisotherme bestimmt ist) aufzufassen ist, hervorgerufen wird scheint noch nicht restlos geklärt. Man neigt jedoch mehr und mehr zu der Ansicht, dass derartige Austauschprozesse dominierend an der Stationären Phase vor sich gehen [39].

B) Die Kinetik der Austauschprozesse bzw. des Massentransportes ist gegenüber der kovalent fixierten LE-Methode derart erhöht, dass sicherlich mit durchschnittlichen effektiven Bodenhöhen um 0,05 mm zu rechnen ist. Dies bedeutet wiederum eine Verbesserung gegenüber den gebundenen Kieselgelphasen um Faktor 10. Derartige Bodenhöhen sind in RP-Ionenpaar Systemen durchwegs zu erwarten und gelten weitgehend auch dann, wenn zusätzliche enantioselektive

Chelatisierung an den Retardierungsmechanismen teilhaben.

Der Durchbruch zu dieser «high efficient» LC-Enantiomeren-trennmethode, die wohl vorläufig auf analytische Anwendung beschränkt scheint, gelang Lindner in Kargers Arbeitsgruppe [35] und ist mit dem Beispiel der Dns-D,L-AA-Trennung demonstriert. (Abb. 6).

Mittlerweile gelang es sämtliche Dns-D,L,AA mittels dem C₈-L-Pro-Amid-Ni²⁺-Additiv aufzutrennen und somit einen Aminosäure Analysator zu konzipieren, der quantitative non-chirale Aminosäureanalytik gestattet und durch Säulenschalttechnik (Peaktransfer auf ein enantioselektives Trennsystem) auch die Erfassung des D,L-Verhältnisses ermöglicht [37, 38].

In jüngster Zeit erschienen weitere Arbeiten zur CLEC Mobile Phase Additiv Methode, welche in Tabelle 2 zusammengefasst sind. In Zukunft wird dieser Weg sicherlich breite analytische Anwendung finden, da die Mobile Phase leichter zu manipulieren (optimieren) ist als kovalent gebundene Stationäre Phasen.

Trennung optisch aktiver Komplexe

Wie einleitend kurz erwähnt, können optisch aktive Chelatkomplexe auch durch eine dergestaltige Anordnung nonchiraler Liganden um ein Metallion entstehen, dass die gebildeten Komplexe keine Symmetrieebene aufweisen [11]. Typische Vertreter solcher Verbindungen sind z.B. tervalente Ethylendiamin-Kobalt(III) Komplexe [Co(en)₃]³⁺, welche nun mit optisch aktiven Anionen z. B. d-Tartrat, welches als Additiv zur Mobile Phase gegeben wird, neutrale diastereomere Gesamtkomplexe bilden. Abhängig davon, wie nahe sich die Ladungszentren kommen können (sterische bzw. enantioselektive Hinderung) desto höher wird die Komplexstabilität. Daraus resultieren nun unterschiedlich

polare, oder auch solvatisierte Gesamtverbindungen, die dann z. B. auf Sephadex Säulen trennbar sind. Der Arbeitskreis um Yoneda [48, 49] bearbeitet sehr eingehend dieses Thema und zeigt auf, dass auch die 2. Koordinationsebene auf Grund der Kation-Anion-Interaktionen in der LEC beachtet werden muss [50]. Diese Tatsache erlaubt es auch optisch isomere Chelat-Kationen (z. B. Cu²⁺-D,L-Aminodiole) an optisch inaktiven Kationenaustauschern zu trennen [51, 52].

2.2. Enantioselektive Ionen-Paar-Chromatographie

Auf bereits vorhin Gesagtes zurückkommend, ist eine der treibenden Kräfte der CLEC die Coulomb'sche Anziehung in Verbindung mit dem Solvatisierungszustand des Gesamtkomplexes sowie der Antipoden. Pettersson und Schill [53] konnten nun kürzlich demonstrieren, dass enantioselektive Ionenassoziation zwischen zwei optisch aktiven entgegengesetzt geladenen Ionen (verschiedene β -Blocker mit Ethanolaminstruktur als Selektanden und 10-Camphersulfonsäuren als Selektoren) möglich und davon abhängig ist, wie weit sich die Ladungszentren, bedingt durch sterische Hinderungen, nahekomen können. Zusätzlich bedarf es, der Drei-Punkt-Bindungsregel folgend, weiterer Kontaktpunkte derartiger Ionenpaare; Wasserstoffbrückenbindungsstellen sowie deren sterische Anordnung scheinen die Enantioselektivität stark zu beeinflussen sowie sicherlich auch hydrophobe bzw. Charge-Transfer Wechselwirkungskräfte (siehe 2.4.). H-Brückenbindungsfähige Solventien (z. B. Alkohole) wirken verringernd auf die Enantioselektivität derartiger Ionen-Paar-Chromatographiesysteme (polare Stationäre Phase – apolare Mobile Phase).

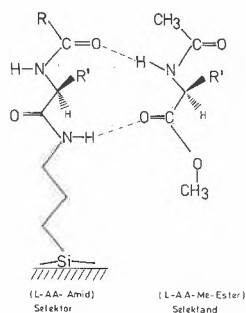
Tabelle 2: Chirale Mobile-Phase-Additiva (Selektoren) in der CLEC

Selektor-Gruppe	Adsorbens	Metall Ion	Selektanden	Jahr	Literatur
L-2-R-4-n-Octyl-diethylentriamin					
L-2-Isopropyl-4-n-octyl-diethylentriamin	RP 8	Zn, Cd ²⁺ , Ni ²⁺			
N-octyl-L-Pro-Amid		Cu, Hg	Dns-D,L-AA	1980	W. Lindner et al. [35]
L-Pro bzw. D-Pro	Kationenaustauscher	Cu ²⁺	D,L-AA	1979	P. E. Hare und E. Gil-Av [40]
L-Pro bzw. D-Pro	RP 18	Cu ²⁺	D,L-AA	1980	E. Gil-Av et al. [41]
L-Asp-L-Phe-Me-Ester	RP 18	Cu ²⁺ , Zn ²⁺	D,L-AA	1979	C. Gilon et al. [42]
L-Asp-Cyclohexylamid	RP 18	Cu ²⁺	D,L-AA	1980	C. Gilon et al. [43]
L-Pro, L-Arg, L-His	RP 18	Cu ²⁺	Dns-D,L-AA	1980	S. Lam et al. [44]
N-Octyl-L-Pro-Amid	RP 18	Ni ²⁺	Dns-D,L-AA	1981	Y. Tapuhi et al. [38]
L-Phe	RP 18	Cu ²⁺	D,L-Methyl-dopa, D,L-Trp	1980	E. Oelrich et al. [45]
L-Pro	Kieselgel	Cu ²⁺	D,L-Thyroid-Hormone		
L-Asp-Amide	RP 18	Cu ²⁺	D,L-AA	1981	C. Gilon et al. [46]
N-Alkyl-L-OHPro	RP 18	Cu ²⁺	D,L-AA	1980	V. Davankov [47]

2.3. Razemattrennung an optisch aktiven Amidphasen via multipler H-Brückenbindungen

Die kürzlich erschienenen Arbeiten von Hara und Dobashi [54, 55, 60] befassen sich mit den Möglichkeiten ausschliesslich H-Brückenbindungen als enantioselektive Verknüpfungspunkte zwischen Selektor und Selektand wirksam einzusetzen. Optisch aktive Aminosäure-Amidgruppierungen (Selektoren) wie sie in Formelschema 2 und Tabelle 1 dargestellt sind, weisen mehrere gleichermassen vorhandene Protonen akzeptierende wie Protonen donierende Bindungsstellen (Selektanden) auf und gehen mit Verbindungen ähnlichen Charakters relativ enge Komplexbildung ein, dessen Stärke wiederum durch gegenseitige sterische Behinderungen bestimmt ist. Man bediente sich schon seit längerem dieses sehr wirkungsvollen Bindungsmechanismus in der enantioselektiven Gas-Chromatographie [56] und erbrachte in der Folge zahlreiche Arbeiten zu diesem Thema, welche unter anderen in einem neueren Übersichtsartikel [57] zusammengefasst sind. Ähnlich wie in der vorhin besprochenen Ionen-Paar-Chromatographie, werden diese gebundenen Amid-Phasen, welche wiederum den CLEC Phasen chemisch eng verwandt sind, mit nichtwässrigen Mobilphasen kombiniert, da protische Lösungsmittel den oben beschriebenen enantioselektiven Bindungsmechanismus entscheidend beeinflussen und im Falle von Wasser durch Solvatisierung praktisch gänzlich vereiteln würden. Die Kinetik der Austauschprozesse ist rasch, wodurch diese chiralen LC-Phasen, bei Verwendung kleiner Teilchen, Bodenhöhen moderner HPLC Trennmethode erreichen.

Schema 2: H-Brückenbindungsmodell von AA-Amiden und AA-Estern. Aus S. Hara und D. Dobashi [54].



2.4. Enantioselektivität via Charge-Transfer-Komplexierung

Um das Drei-Punkt-Bindungs-Postulat zur direkten Enantiomerentrennung (Abb.1) zu erfüllen, können auch π - π -Wechselwirkungskräfte wirkungsvolle Bindungspunkte in dem Gesamtsystem darstellen. Notwendige Voraussetzung ist wiederum ein optisch aktiver kovalent oder adsorptiv gebundener Selektor mit π -Elektron akzeptierenden Eigenschaften (π -Säure) so-

wie ein chiraler Selektand, der als π -Elektronen-Donator fungiert, oder vice versa.

Dieses Konzept konsequent verfolgend gelang Pirkle [58, 59] ein Modell zu formulieren, sowie auch an Kieselgel gebundene chirale Selektoren zu synthetisieren, welche eine erstaunlich breite Anwendbarkeit für Razematspaltungen erbringen. (Abb. 7).

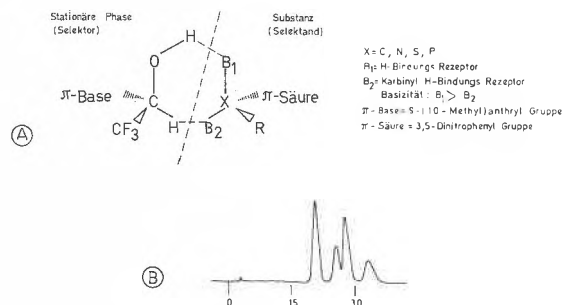


Abb. 7: A Enantioselektives H-Brücken- und π - π -Bindungsmodell nach W. Pirkle [58]; B Enantiomerentrennung von racemischem 2-Phenyl-1-aminocyclohexan basierend auf Modell A.

Die strukturellen Voraussetzungen (Stellung der bindungsfähigen Zentren zueinander) zur Erzielung von Enantioselektivität sind weiter gefasst als bei der CLEC; doch sollte nicht übersehen werden, dass sehr oft eine Derivatisierungsreaktion des Selektanden (mit nicht chiralen Reagenzien) zur Schaffung der π - π -Bindungsstellen mit einbezogen werden muss. Dazu benötigt man eine reaktionsfähige funktionelle Gruppe des Selektanden; bevorzugt werden Dinitrobenzyl-derivate (π -Säuren) dargestellt und es gelangen Pirkle Razemattrennungen von enantiomeren Sulfoxiden, Lactonen, Alkoholen, Thiolen, Aminen, Aminosäuren und Hydroxy-Säuren [58].

Gil-Av und Mitarbeiter [61] sowie Mikes und Boshart [62] nutzten ebenfalls die Charge-Transfer-(Donator-Acceptor) Beziehung zur Razemattrennung von Heli-

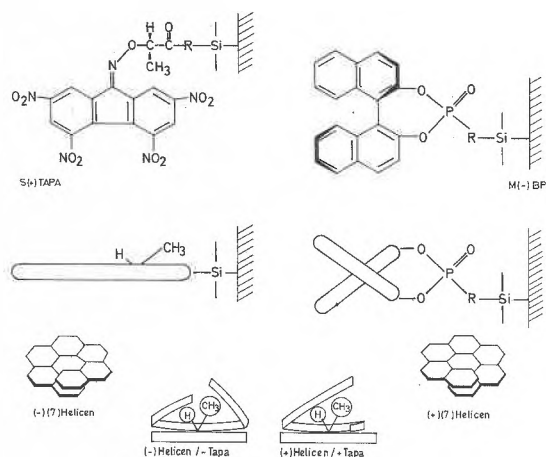


Abb. 8: Drauf- und Seitenansicht von π - π bindenden chiralen Selektoren für racemische Helicene; F. Mikes und G. Boshart [62].

enen (chirale Arene), indem sie π -Elektron akzeptierende chirale Stationäre Phasen synthetisierten, wobei deren chirale Selektivität entweder durch ein asymmetrisches C-Atom (Abb. 8a) oder durch gehinderte Rotation der Naphthylringe (Abb. 8b) hervorgerufen wird. Die Naphthylreste stellen eine Art chirale Barriere dar.

2.5. Razemattrennung auf Grund fixierter chiraler Hohlraumstrukturen von Adsorbentien

Schon früh erkannte man, dass die Naturprodukte Cellulose und Stärke Razemattrenneigenschaften für einzelne Stoffe aufweisen, doch gelangen vorerst nur sehr unvollständige Auftrennungen (Ankonzentrierung der Enantiomeren an der Peakfront bzw. am Peakende). Die Cellulose ist aus optisch aktiven Bausteinen linear aufgebaut und diese Ketten sind sekundär zu einer Kristallstruktur mit helicalem Charakter zueinander angeordnet und stellen derart ein optisch aktives Polymer mit adsorptiv wirksamen Bindungsstellen (H-Bindungsstellen) dar.

Dieses Konzept aufgreifend, versuchte man in der Folge einerseits, durch gezielte Derivatisierung der natürlichen kristallinen Cellulose neue ausgeprägter enantio-selektive Adsorbentien herzustellen oder andererseits künstliche Polymere durch stereospezifisch gesteuerte Copolymerisation mit optisch aktiven Partnern zu synthetisieren.

Zur Erzielung von chromatographischer Enantioselektivität ist die Sekundärstruktur der chiralen räumlich fixierten Matrix von grosser Bedeutung. Die beiden optisch aktiven Antipoden des Selektanden «passen» unterschiedlich gut in den Hohlraum des Selektors (Schlüssel-Schloss-Prinzip). Damit der Selektand in diesen «hineingezogen» und in seiner Lage fixiert wird, sind wiederum zumindest zwei Bindungsstellen, gleich welcher Art (z. B. H-Brücken, π -Komplexe) mit dem Selektor notwendig. *Hesse* [14] bezeichnet dieses Trennverfahren als «Inclusionschromatographie».

2.5.1. Razemattrennung an mikrokristallinem Cellulosetriacetat

Dieses optisch aktive Adsorbens wurde von *Hesse* und *Hagel* [14, 63] eingeführt und sie waren es auch, welche die entscheidende Bedeutung der kristallinen Hohlraumstruktur erkannten; beim Umfällen der derivatisierten Cellulosefaser wird die Kristallstruktur zerstört und damit geht auch die Enantioselektivität praktisch verloren. An Hand der recht zahlreichen chromatographischen Trennbeispiele der Arbeitsgruppe um *Hesse*, *Mannschreck* [64, 65] und *Blaschke* [5] sowie weiterer Autoren [66, 67], ist zu erkennen, dass zwei Strukturkriterien der Selektanden besonderen Einfluss auf deren Trennbarkeit nehmen:

a) die Entfernung des chiralen Zentrums von den adsorptiv wirksamen Bindungsgruppen (mit zunehmender Entfernung nimmt die «chirale Erkennung» ab) und

b) mit dem Vorhandensein einer Phenylgruppe ist zu-

meist mit einer deutlichen Erhöhung der α -Werte zu rechnen.

Letzteres muss nicht unbedingt erfüllt sein, wie Anwendungsbeispiele von Barbituratrennungen (z. B. Hexobarbital, Abb. 9) verdeutlichen; Grösse der Substituenten am C-5 der 1-Methyl-Barbiturate spielen aber eine wesentliche Rolle für deren Auflösungsvermögen.

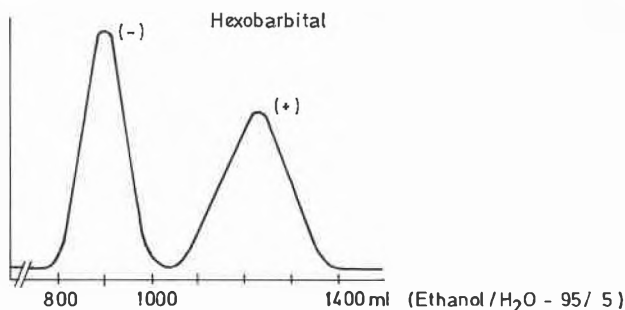


Abb. 9: Enantiomerentrennung von Hexobarbital an mikrokristallinem Celluloseacetat; *G. Blaschke* [5].

Die Triacetyl-Cellulose Methode wird auf Grund ihrer recht geringen Bodenzahlen/Meter hauptsächlich als Präparative Razemat-Trennmethode eingesetzt und scheint hier ob der geringen Kosten von Adsorbens und Elutionsmittel recht vielversprechend. Bedingt durch die begrenzte Druckstabilität der gequollenen Cellulosen ist deren Einsatz als HPLC Adsorbentien limitiert.

2.5.2. Razemattrennungen an optisch aktiven Polyacryl- und Polymethacrylamid-Sorbentien

In dem Bemühen vollsynthetische Polymere derart zu gestalten, dass sie enantio-selektive Trenneigenschaften aufweisen, gelangen *Blaschke* und seiner Arbeitsgruppe bemerkenswerte Erfolge [5]. Die chemischen Strukturen derartiger Polymerisate sowie deren unterschied-

Tabelle 3: Trennwirkung von chiralen Polyacryl- und Polymethacrylamiden

$\left[\begin{array}{c} R^1 - C^*H - CH_3 \\ \\ NH - CO \\ \\ CH_2 - CR^2 \end{array} \right]_n$		$\left[\begin{array}{c} R^3 - C^*H - CO_2R^4 \\ \\ NH - CO \\ \\ CH_2 - CH \end{array} \right]_n$	
R ₁	R ₂	opt. Ausbeute % [68]	
		Mandelsäure	Mandelamid
C ₆ H ₅	H	28	35
C ₆ H ₅	CH ₃	8	81
C ₆ H ₁₁	H	12	35
C ₆ H ₁₁	CH ₃	58	92
1-Naphthyl	CH ₃	0	97
p-J-C ₆ H ₄	H	0	0
R ₃	R ₄		
CH ₃	C ₂ H ₅	14	18
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	46	34
C ₆ H ₄ CH ₃	C ₂ H ₅	51	96
p-OH-C ₆ H ₄ -CH ₃	C ₂ H ₅	0	0

Mobile Phasen: Benzol/Dioxan-Mischungen, (aus [5])

liches chirales Trennvermögen der Modellsubstanzen, Mandelsäure und Mandelamid, ist in Tabelle 3 zusammengefasst.

Die Art der Substituenten R^1 , R^2 (bzw. R^3 und R^4) und damit auch ihrer sterischen Anordnung in den durch Quervernetzung entstandenen Hohlräumen bestimmen entscheidend das Auflösungsvermögen von Razematen; die Amid-Gruppen stellen die polaren (H-Brücken) Bindungsstellen der Adsorbentien dar, sowie auch durch die Phenylreste der Polymeren π -Bindungszentren wahrscheinlich sind. Demzufolge ist auch nur dann mit grossen α -Werten zu rechnen, wenn der Selektand bindungsfähige Protonen bzw. π -Elektronen dominierende Gruppen aufweist.

Speziell Arzneimittel erfüllen diese Forderungen recht häufig. Die Effizienz derartiger chromatographischer Trennsysteme ist relativ gering und das Hauptgewicht liegt wiederum in der präparativen Anwendung [69, 70].

2.5.3. Razemattrennung an polymeren Boronsäurederivaten mit chiralen Hohlräumen

Diese Polymere unterscheiden sich von den vorhergehenden dadurch, dass sie keine optisch aktiven Substituenten am Polymergerüst tragen, sondern dieses ausschliesslich eine chirale Hohlraumstruktur aufweist. Wird ein Polymer durch Querversetzung mit optisch aktiven Boronsäureestern aufgebaut und hernach die optisch aktive Alkoholkomponente durch Hydrolyse herausgelöst, behält die Matrix, so der Vernetzungsgrad des Polymers genügend hoch ist, seine chirale Hohlraumstruktur; man erhält derart «chiral geprägte» Sorbentien mit enantioselektiven Eigenschaften.

Auf diese interessanten Möglichkeiten wurde erstmals von *Wulff* und *Vesper* [71] hingewiesen. Auch wenn deren chirale Sorbentien noch nicht den derzeitigen HPLC-Standard erreichen, könnte dieses Konzept richtungweisend für die Herstellung druckstabiler Polymere (Kieselgele) sein.

2.5.4 Enantiomerentrennung durch Host-Guest-Chromatographie

Ausgehend vom Modell hochstrukturierter Molekül-Komplexe der natürlichen Enzyme, welche das biologische Transport- und Regelsystem bilden, versuchte *Cram* und sein Arbeitskreis [72, 73] das, in der Natur praktizierte Konzept, bei dem grosse Gastgeber-Moleküle (Host) kleinere Gast-Moleküle (Guest) strukturspezifisch zu binden vermögen, auf synthetischem Wege nachzuvollziehen. Die Bindung (Komplexierung) inklusive der stereospezifischen Orientierung zwischen Host- und Guest-Molekülen ist reversibel bzw. wird durch kompetitiv wirksame Inhibitoren beeinflusst, Voraussetzung, dieses Modell zu einem chromatographisch wirksamen Trennverfahren auszunutzen. *Cram* fand, dass grössere cyclische Ringsysteme mit Etherbrücke (Kronenethern) als Host-Moleküle strukturell günstige Voraussetzungen zur Bindung kleinerer Mole-

kül-Ionen (Alkali- bzw. Ammonium-Ionen) bieten. (Abb. 10).

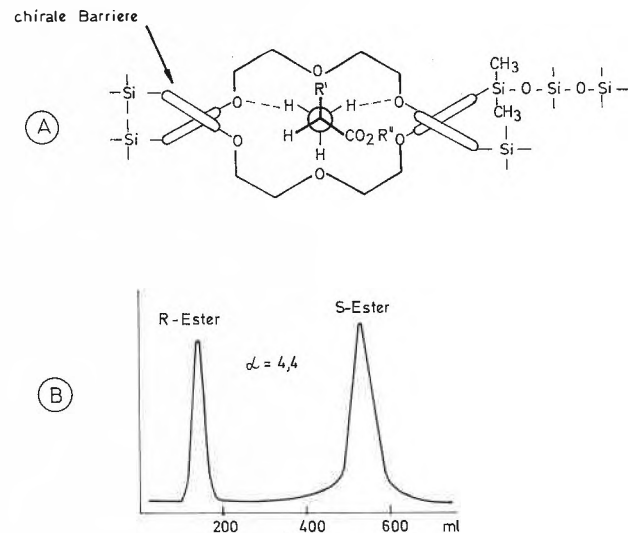


Abb. 10: A Enantioselektives Bindungsmodell von chiralen Kronenethern mit Ammonium-Salzen nach *D. Cram* et al. [72]; B Enantiomerentrennung von D,L-Phe-Me-Ester. HCl, aus *L. Sousa* et al. [73].

Umfangreiche Variationen der Etherbrücken

(>CH₂, >CH, >NH) zeigten, dass starke (Komplex) Bindung mit einer >O|...^oN Interaktion assoziiert ist und demnach quarternisierte Amine besonders gut komplexiert werden. Die gegenseitige Bindung von Host und Guest kann durch verschiedenste Kräfte erfolgen. Wasserstoffbrückenbindungen stellen die universellste Form dar und lassen sich in drei Kategorien unterteilen:

a) Pol-Pol (z. B. NH₄^o ... |OH^o); b) Pol-Dipol (z. B. NH₄^o ... |OH₂) und c) Dipol-Dipol (z. B. HOH ... |OH₂).

Zur Formung von stabilen Host-Guest-Komplexen sind Interaktionen wie a) oder b) notwendig und führen zu einer stereospezifischen Orientierung des Komplexbildners (Host). Ebenso sind Dipol-Dipol Kräfte zwischen einem Carbonyl-Kohlenstoff und dem Elektronenpaar eines Amins oder Ethers denkbar. Auch hydrophobe- sowie π - π -Bindungen sind im komplexen Host-Guest-Gesamtbindungssystem einbezogen. In der Host-Guest-Komplexierung bzw. -Chromatographie sind auch multiple Dipol-Dipol-Bindungen wie bei Solvatisierungsprozessen involviert.

Durch den Einbau optisch aktiver Substituenten, «Chirale Barrieren», wie sie z. B. Dinaphthylgruppen darstellen, wird eine rigide Konformation des Kronenethers (optisch aktiver Host) hervorgerufen, welcher nun mit unterschiedlicher Komplexstabilität «D- und L-Guests» unter Ausbildung von diastereomeren Komplexen zu binden vermag. Durch Variation der Ringstruktur sowie Art der Substituenten sind ausserordentlich hohe enantioselektive Host-Guest-Kom-

plexe für verschiedenartigste Amine von *Crams* Arbeitsgruppe konzipiert, synthetisiert und an, für die Flüssigkeits-Chromatographie geeignete, Trägermaterialien gebunden worden [73].

Neben der hohen Komplexierungstendenz von Kronenether für Ammoniumverbindungen werden auch K^+ , Cs^+ und Rb^+ -Salze von optisch aktiven Karbonsäuren chelatisiert und auf diese Weise deren Razematspaltung ermöglicht.

Wie bei allen bisher besprochenen Trennmethode chiraler Verbindungen ist die grösste Enantioselektivität dann zu erwarten, wenn das Chiralitätszentrum des Selektanden bzw. Guests den bindungsfähigen Gruppen eng benachbart ist; dies sollte Berücksichtigung bei der Konzeption des Selektors bzw. Hosts finden.

3. Chromatographische Razemattrennungen auf indirektem Weg

Trennprinzip: Die Derivatisierung razemischer Verbindungen mit optisch aktiven Reagenzien unter Bildung kovalent gebundener Diastereomerenpaare, welche sich auf Grund ihrer unterschiedlichen Lipophilie auf konventionellen Stationären Phasen (z.B. Kieselgel oder Reversed Phase) auftrennen lassen.

Notwendige Voraussetzungen dieser Art der Enantiomerenbestimmung sind:

- Das Vorhandensein relativ leicht derivatisierbarer funktioneller Gruppen, wie z.B. die Hydroxy-, die prim. und sec. Amino- und die Carboxylgruppe.
- Das optisch aktive Reagenz muss rein und synthetisch leicht zugänglich sein, sowie wenn möglich einen guten Chromophor bzw. Fluorophor besitzen.
- Die Reaktionsbedingungen müssen mild sein, damit die Gefahr einer Razemisierung minimal ist.

Derzeit sind keine Reagenzien im Handel, welche allen drei Punkten (a-c) in idealer Weise genügen und man wird sicherlich von Fall zu Fall entscheiden müssen, welches Reagenz man einzusetzen gedenkt; dies hängt im speziellen von der Matrix und dem Lösungsmittel, in dem sich die umzusetzende Verbindung befindet, sowie der Konformation der resultierenden Diastereomere (unterschiedliche Lipophilie) ab, denn diese ist notwendige Voraussetzung für befriedigende chromatographische Trennergebnisse.

Für die quantitative Erfassung sehr unterschiedlicher D,L-Verhältnisse einer Verbindung sind sicherlich α -Werte von mindest 4σ notwendig und zudem sollte die Spuren-Komponente (bei AA etwa die D-Isomeren) vor der Hauptkomponente eluiert werden. Diesem Bestreben kann man meist relativ einfach nachkommen, da sowohl links- als auch rechtsdrehende Reagenzien zur Verfügung stehen.

Als analytische HPLC-Bestimmungsmethode von D,L-Verhältnissen enantiomerer Verbindungen scheint der indirekte Weg via Derivatisierung zu Diastereomeren, ähnlich wie in der Gas-Chromatographie, an Popularität zu gewinnen und man darf für die Zukunft sicherlich mit dem Erscheinen neuer Reagenzien rechnen. Der grosse Vorteil des indirekten Weges gegenüber dem direkten liegt in der Verwendbarkeit der bereits recht gut reproduzierbaren und stabilen Kieselgel- und im besonderen Reversed-Phase Trennsäulen und bringt dadurch zweifellos grosse Vorteile in der routinemässigen quantitativen HPLC Analytik.

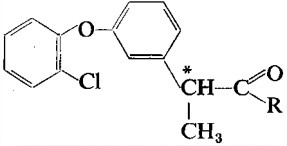
Die Übersichtstabelle 4 wurde nach chronologischen Gesichtspunkten sowie der Art der derivatisierbaren funktionellen Gruppen geordnet. Überdies sei auf die kürzlich zu diesem Thema erschienene Übersicht von *Tamegai* [74] hingewiesen.

Tabelle 4: Optisch aktive Reagenzien für die HPLC Enantiomerenbestimmung

Reagenzien	Substanz	Trennsystem	Jahr	Literatur
(S)-O-Methyl-mandelsäurechlorid	Amine	Kieselgel	1974	<i>G. Helmchen, W. Strubert</i> [75]
S(-)- α -Methyl-p-nitro-benzylamin	Isoprenoidsäuren	Kieselgel	1976	<i>C.G. Scott et al.</i> [76]
(+)-10-Camphersulfonyl chlorid	Amine	Micro Pack NH ₂	1976	<i>R. Souter</i> [77]
(R)-(+)- α -Methyl-p-nitrobenzylamin	Citronellid acid	Kieselgel	1976	<i>D. Valentine et al.</i> [78]
d-10-Camphersulfonyl-chlorid + p-nitro-benzylbromid	D,L-AA	Micro Pack NH ₂	1977	<i>H. Furukawa et al.</i> [79]
(-)-Menthoxycetyl-chlorid	(\pm)7,8-Dihydroxy-7,8-dihydrobenz[a]pyrene	Kieselgel	1977	<i>S. Yang et al.</i> [80]
(-)-1,7-Dimethyl-7-norbornyl-isothiocyanat	D,L-AA	Kieselgel	1978	<i>T. Nambara et al.</i> [81]
(+)-Neomenthyl-isothiocyanat	D,L-AA	Kieselgel	1978	<i>A. Mitchell et al.</i> [82]
t-BOC-L-Leu-hydroxysuccinimidester	D,L-AA	RP	1980	<i>N. Nimura et al.</i> [83]
2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl-isothiocyanat	D,L-AA	RP	1980	<i>I. W. Wainer</i> [84]
(b)-2-Bromoctan + Kronenether	D,L-Mandelsäure	Kieselgel	1980	<i>I. W. Wainer</i> [84]
t-BOC-L-Leu-Hydroxysuccinimidester	D,L-Thyroid-Hormone (Thyroxine)	RP	1980 1981	<i>E. Lankmayr et al.</i> [85, 86] <i>G. Leb et al.</i> [87]
t-BOC-L-Leu-Hydroxysuccinimidester	Penzilamin	RP	1980	<i>F. Nachtmann</i> [88]

Dass ebenso wie bei den direkten Razemattrennungsmethoden die Entfernung der Chiralitätszentren im Diastereomeren zueinander den Trennfaktor beeinflussen, konnte Scott et al. [76] an verschiedenen Isoprenoidsäuren, welche mit S(-)- oder R(+)- α -Methyl-p-nitro-benzylamin derivatisiert wurden, demonstrieren. Je grösser die trennende Distanz zwischen den Zentren desto niedriger sind die α -Werte.

Tabelle 5: Trennungen derivatisierter racemischer 2-[3-(Chlorphenoxyphenyl)]-propionsäure (aus [74])



HPLC Bedingungen:
Nucleosil NH₂;
M.P.: Cyclohexan-
Äthylacetat/5-1

Reagenz (R) opt. aktive Amino-Gruppe	Trennfaktoren α
(+)-2-Aminobutan	1,25
(+)-2-Aminoheptan	2,71
D-(+)-1-Phenylethylamin	2,27
(+)-1-(1-Naphthyl)ethylamin	4,11
(-)-Leucin-methylester	1,09
(-)-Phenylalanin-methylester	4,25

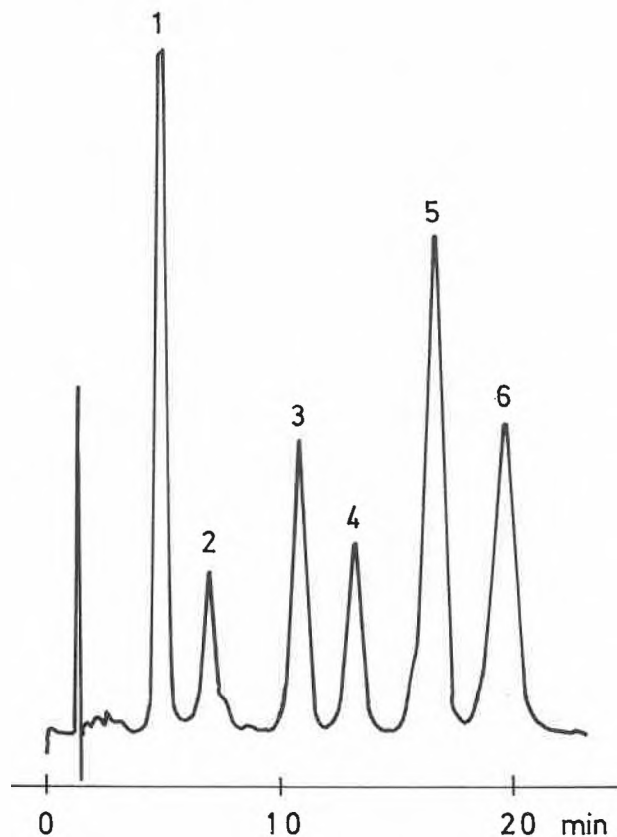


Abb. 11: Trennung von D,L-Tyroidhormonen: 1) D,L-T₃; 2) D,L-T₄; 3) L-Leu-D-T₃; 4) L-Leu-L-T₃; 5) L-Leu-L-T₄; 6) L-Leu-D-T₄; Mobile Phase: MeOH-0,085 M Phosphat-citratpuffer pH 6,4 (6:4), aus E.Lankmayr et al. [85].

Welchen Einfluss die Struktur der optisch aktiven Derivatisierungsreagenzien auf den Trennfaktor haben, zeigen die Untersuchungen von Tamegai et al. [74], welche in Tabelle 5 zusammengefasst sind. Verallgemeinbares ist daraus, mangels grösseren Untersuchungsmaterials, nicht zu schliessen, doch gewinnt man den Eindruck, dass der Einbau von aromatischen Ringsystemen (rigide grossvolumige Gruppe mit zusätzlicher Fähigkeit möglicher Charge-Transfer-Bindung) sinnvoll erscheint.

Besondere Verdienste der Anwendung des von Goodman vorgeschlagenen Weges der Bestimmung des D,L-Verhältnisses in der α -Aminosäure Analytik via Synthese von Dipeptiden mittels aktiver blockierter L- oder D-Aminosäureester (z. B. t-BOC-L-Leu-Hydroxysuccinimidester), erwarben sich die Autoren Lankmayr et al. [85-87] sowie Nachtmann [88]. Sie zeigten, dass diese Derivatisierungsmethode, welche ihren Ursprung in der Peptidchemie hat, auch in biologischen Proben reproduzierbar abläuft und somit routinemässig z. B. für Serum-D- und L-Thyroid Hormon Bestimmungen einsetzbar ist (siehe Abb. 11).

Zusammenfassung

In den letzten Jahren sind auf dem Gebiet der Enantiomeren-trennung, sowohl mittels LC wie auch GC, erstaunliche Fortschritte erzielt worden. Entscheidend trug dazu das vermehrte Wissen um die zugrundeliegenden enantioselektiven Trennmechanismen bei, wodurch man dem hochgesteckten Ziel allgemeingültige leistungsfähige chromatographische Razematspaltungen durchzuführen, etwas näher kam. Der Wunsch jener, welche mit Trennmethoden weniger vertraut sind, «Man nehme dieses Trennsystem (Trennsäule) um jenes Razemat in seine Antipoden aufzuspalten» wird oft Illusion bleiben, wenngleich neueste hochselektive chromatographische Trennverfahren vielversprechend sind.

Im Hintergrund der Besprechung der einzelnen enantioselektiven flüssigchromatographischen Trennmethoden hinsichtlich ihrer analytischen sowie präparativen Anwendungsmöglichkeiten ist stets auch das grosse Interesse der Pharmazie, Biochemie und Medizinischen Chemie zu sehen, deren nicht unberechtigter Wunsch es ist mit optisch reinen Verbindungen zu arbeiten.

Diesem Umstand wurde in diesem Artikel insofern Rechnung getragen, als sowohl Trennsysteme, welche den modernen HPLC Kriterien genügen, wie auch chromatographische Trennmethoden mit aussergewöhnlicher Enantioselektivität und besonderer Eignung für präparative Zwecke Erwähnung finden.

Sofern nicht die Kinetik der enantioselektiven Austauschprozesse die Limitierung für hocheffiziente Trennverfahren darstellt, sind sicherlich für die Zukunft erhebliche Verbesserungen der Struktur derartiger chiraler Sorbentien (Druckstabilität, Porenstruktur, Korngrößenverteilung) sowie vertieftes Verständnis der enantioselektiven Trennmechanismen, zu erwarten.

Dr. W. Lindner, Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Graz, A-8010 Graz

Literatur

- G. Blaschke, H. P. Kraft, K. Fickentscher und F. Köhler: *Arzneim. Forsch.*, 29 (1979) 1640.
- E. L. Eliel: *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim (1966).

- 3 *P. Newman*: Optical Resolution Procedures for Chemical Compounds, Optical Resolution Information Center, Manhattan College, New York (1979), Section 1.
- 4 *H. Krebs*: Trennung von Razematen auf chromatographischem Weg, Westdeutscher Verlag, Köln (1956).
- 5 *G. Blaschke*: *Angew. Chem.*, 92 (1980) 14, und Zitate darin.
- 6 *I.S. Krull*: *Adv. Chromatogr.*, Marcel Dekker, New York, 16 (1978) 175.
- 7 *C.H. Lochmüller* und *R.W. Souter*: *J. Chromatogr.*, 113 (1975) 283.
- 8 *R. Audebert*: *J. of Liq. Chromatogr.*, 2 (1979) 1063.
- 9 *V. Davankov*: *Advances Chromatogr.*, Marcel Dekker, New York, 18 (1980) 139, und Zitate darin.
- 10 *C. Dalgliesh*: *J. Chem. Soc.*, 137 (1952).
- 11 *K. Bernauer*: *Topics in Current Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, New York, 65 (1976) 1.
- 12 *V. Davankov*, *Y.A. Zolotarev* und *A.A. Kurganov*: *J. of Liq. Chromatogr.*, 2 (8) (1979) 1191.
- 13 *N.F. Myasoedov*, *O.B. Kuznetsova*, *O.V. Petrenik*, *V. Davankov* und *Y.A. Zolotarev*: *J. Labelled Compd. Radiopharm.*, 17 (1980) 439.
- 14 *G. Hesse* und *R. Hagel*: *Chromatographia*, 6 (1973) 277.
- 15 *M. Petit* und *J. Jozefonvicz*: *J. Appl. Polym. Sci.*, 21 (1977) 2589.
- 16 *J. Jozefonvicz*, *M. Petit* und *A. Barga*: *J. Chromatogr.*, 147 (1978) 177.
- 17 *R. Snyder*, *R.J. Angelici* und *R.B. Meck*: *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2660.
- 18 *B. Lefebvre*, *R. Audebert* und *C. Quivoron*: *Israel J. of Chem.*, 15 (1977) 69.
- 19 *B. Lefebvre*, *R. Audebert* und *C. Quivoron*: *J. of Liq. Chromatogr.*, 1 (6) (1978) 761.
- 20 *G. Gübitz*, *W. Jellenz*, *G. Löffler* und *W. Santi*: *J. High Resolut. Chromatogr.*, *Chromatogr. Commun.*, 2 (1979) 145.
- 21 *G. Gübitz*, *W. Jellenz* und *W. Santi*: *J. Chromatogr.*, 203 (1981) 377.
- 22 *G. Gübitz*, *W. Jellenz* und *W. Santi*: *J. Liq. Chromatogr.*, (1980), im Druck.
- 23 *K. Sugden*, *C. Hunter* und *G. Lloyd-Jones*: *J. Chromatogr.*, 192 (1980) 228.
- 24 *A. Foucault*, *M. Caude* und *L. Oliveros*: *J. Chromatogr.*, 185 (1979) 345.
- 25 *W. Lindner*: *Naturwissenschaften* 67 (1980) 354.
- 26 *W. Lindner*: *Königsteiner Chromatographietage*, Waters, Königstein, (1980) 357.
- 27 *H. Engelhardt* und *S. Kromidas*: *Naturwissenschaften* 67 (1980) 353.
- 28 *S. Kromidas* und *H. Engelhardt*: *Königsteiner Chromatographietage*, Waters, Königstein (1980) 366.
- 29 *V. Davankov* und *A. Kurganov*: *Chromatographia*, 13 (1980) 339.
- 30 *J. Boué*, *R. Audebert* und *C. Quivoron*: *J. Chromatogr.*, 204 (1981) 185.
- 31 *V. Davankov*, *S. Rogozhin*, *Y. Stuchov*, *G. Alexandrov* und *A. Kurganov*: *J. inorg. nucl. Chem.*, 38 (1976) 631.
- 32 *A. Kurganov*, *L. Zhuchkova* und *V. Davankov*: *J. inorg. nucl. Chem.*, 40 (1978) 1081.
- 33 *D. Muller*, *J. Jozefonvicz* und *M. Petit*: *J. inorg. nucl. Chem.*, 40 (1978) 1083.
- 34 *A. Semechkin*, *S. Rogozhin* und *V. Davankov*: *J. Chromatogr.*, 131 (1977) 65.
- 35 *W. Lindner*, *J. LePage*, *G. Davies*, *D. Seitz* und *B.L. Karger*: *J. Chromatogr.*, 185 (1979) 323.
- 36 *W. Lindner*: in Vorbereitung.
- 37 *B.L. Karger*, *Y. Tapuhi*, *W. Lindner* und *J. LePage*: 13th International Symposium on Chromatography, Cannes 1980.
- 38 *Y. Tapuhi*, *N. Müller* und *B.L. Karger*: *J. Chromatogr.*, 205 (1981) 325.
- 39 *J. Knox* und *J. Jurand*: *J. Chromatogr.*, 203 (1981) 85.
- 40 *P.E. Hare* und *E. Gil-Av*: *Science*, 204 (1979) 1226.
- 41 *E. Gil-Av*, *A. Tishbee* und *P.E. Hare*: *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5115.
- 42 *C. Gilon*, *R. Leshem*, *Y. Tapuhi* und *E. Grushka*: *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7612.
- 43 *C. Gilon*, *R. Leshem* und *E. Grushka*: *Anal. Chem.*, 52 (1980) 1206.
- 44 *S. Lam*, *F. Chow* und *A. Karmer*: *J. Chromatogr.*, 199 (1980) 295.
- 45 *E. Oelrich*, *H. Preusch* und *E. Wilhelm*: *J. High Resolut. Chromatogr. Commun.*, 3 (1980) 269.
- 46 *C. Gilon*, *R. Leshem* und *E. Grushka*: *J. Chromatogr.*, 203 (1981) 365.
- 47 *V. Davankov*, *A. Bochkov*, *A. Kurganov*, *P. Roumeliotis* und *K. Urger*: *Chromatographia*, 13 (1980) 677.
- 48 *H. Yoneda*: *J. Liq. Chromatogr.*, 2 (8) (1979) 1157.
- 49 *S. Yamazaki* und *H. Yoneda*: *J. Chromatogr.*, 177 (1979) 227.
- 50 *G.H. Searle*: *Aust. J. Chem.*, 30 (1977) 2625.
- 51 *J. Gaál* und *J. Inczedy*: *J. Chromatogr.*, 102 (1974) 375.
- 52 *J. Gaál* und *J. Inczedy*: *Talanta*, Pergamon Press, 23 (1976) 78.
- 53 *C. Petterson* und *G. Schill*: *J. Chromatogr.*, 204 (1981) 179.
- 54 *S. Hara* und *A. Dobashi*: *J. Chromatogr.*, 186 (1979) 543.
- 55 *A. Dobashi*, *K. Oko* und *S. Hara*: *J. Am. Chem. Soc.* 102, (1980) 7123.
- 56 *E. Gil-Av* und *B. Feibush*: *Tetrahedron Letters* 35 (1976) 3345.
- 57 *W. Lindner*: *Chemical Derivatization and Modification Techniques in Analytical Chemistry*, Ed. R.W. Frei und J. Lawrence, Plenum, New York (1981).
- 58 *W. Pirkle*, *D. House* und *J. Finn*: *J. Chromatogr.*, 192 (1980) 143.
- 59 *W. Pirkle* und *D. Sikkenga*: *J. Chromatogr.*, 123 (1976) 400.
- 60 *S. Hara* und *A. Dobashi*: *J. Liq. Chromatogr.*, 2 (1979) 883.
- 61 *F. Mikeš*, *G. Boshart* und *E. Gil-Av*: *J. Chromatogr.*, 122 (1976) 205.
- 62 *F. Mikeš* und *G. Boshart*: *J. Chromatogr.*, 149 (1978) 455.
- 63 *G. Hesse* und *R. Hagel*: *Liebigs Ann. Chem.* (1976) 996.
- 64 *H. Häkli*, *M. Mintas* und *A. Mannschreck*: *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2028.
- 65 *K.R. Lindner* und *A. Mannschreck*: *J. Chromatogr.*, 193 (1980) 308.
- 66 *G. Gübitz*, *W. Jellenz* und *D. Schönleber*: *J. High Resolut. Chromatogr.*, *Chromatogr. Commun.*, 3 (1980) 31.
- 67 *A. Drake*, *J. Gould* und *S. Mason*: *J. Chromatogr.*, 202 (1980) 239.
- 68 *G. Blaschke*: *Chem. Ber.*, 107 (1974) 237.
- 69 *G. Blaschke* und *H. Markgraf*: *Chem. Ber.*, 113 (1980) 2031.
- 70 *G. Blaschke*, *G. Kraft*, *H. Peter* und *H. Markgraf*: *Chem. Ber.*, 113 (1980) 2318.
- 71 *G. Wulff* und *W. Vesper*: *J. Chromatogr.* 167 (1978) 171.
- 72 *D. Cram*, *R. Helgeson*, *L. Sousa*, *J. Timko*, *M. Newcomb*, *P. Moreau*, *F. DeJong*, *G. Gokel*, *D. Hoffman*, *L. Domeier*, *S. Peacock*, *K. Madan* und *L. Kaplan*: *Pure Appl. Chem.* 43 (1975) 327.
- 73 *L. Sousa*, *G.D. Sogah*, *D. Hoffman* und *D. Cram*: *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4596.
- 74 *T. Tamegai*, *M. Ohmae*, *K. Kawabe* und *M. Tomoeda*: *J. of Liq. Chromatogr.*, 2 (1979) 1229.
- 75 *G. Helmchen* und *W. Strubert*: *Chromatographia*, 7 (1974) 713.
- 76 *C. Scott*, *M. Petrin* und *T. McCorkle*: *J. Chromatogr.*, 125 (1976) 157.
- 77 *R.W. Souter*: *Chromatographia*, 9 (1976) 635.
- 78 *D. Valentine*, *K. Chan*, *C. Scott*, *K. Johnson*, *K. Toth* und *G. Saucy*: *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 62.
- 79 *H. Furukawa*, *Y. Mori*, *Y. Takeuchi* und *K. Ito*: *J. Chromatogr.*, 136 (1977) 428.
- 80 *S. Yang*, *H. Gelboin*, *J. Weber*, *V. Sankaran*, *D. Fischer* und *J. Engel*: *Anal. Biochem.* 78 (1977) 520.
- 81 *T. Nambara*, *S. Ikegawa*, *M. Hasegawa* und *Junichi*: *Analytica Chimica Acta*, 101 (1978) 111.

- 82 *A. Mitchell, S.B. Kenz, I. Chu und R. Merrifield: Anal. Chem., 50 (1978) 637.*
- 83 *N. Nimura, H. Ogyura und T. Kinoshita: J. Chromatogr., 202 (1980) 375.*
- 84 *I.W. Wainer: J. Chromatogr., 202 (1980) 478.*
- 85 *E. Lankmayr, K. Budna und F. Nachtmann: J. Chromatogr., 198 (1980) 471.*
- 86 *E. Lankmayr, B. Maichin, G. Knapp und F. Nachtmann: J. Chromatogr. (1981), im Druck.*
- 87 *G. Leb, E. Lankmayr, R. Goebel, H. Pristautz, F. Nachtmann und G. Knapp: Klinische Wochenschrift (1981), im Druck.*
- 88 *F. Nachtmann: Int. J. of Pharmaceutics, 4 (1980) 337.*
- 89 *E. Tschuchida, H. Nishikawa und E. Terada: Eur. Polym. J., 12 (1976) 611.*

Neues aus der Chemie

Die Nobel-Stiftung und die heutige Wissenschaft

Zur Tagung der Nobelpreisträger in Lindau (Bodensee) brachte die Zeitschrift «Die Naturwissenschaften» ein Heft, in dem an erster Stelle der schwedische Nobelpreisträger *U.S. von Euler*, Stockholm, über die Rolle der Nobel-Stiftung in der heutigen Wissenschaft berichtet. Die Nobel-Stiftung ist steuerbegünstigt, und der mit der Auszeichnung verbundene Betrag beläuft sich derzeit auf etwa 880000 schwedische Kronen (1901 betrug die Preissumme 150000 Kronen). Obleich die Stiftung wissenschaftliche Arbeiten nicht direkt betreibt oder auf andere Weise fördert, gibt es doch ein Nobel-Institut für Biochemie, ein Institut für Zellforschung und Genetik sowie ein Institut für Neurophysiologie.

Die internationalen Kontakte der Nobel-Stiftung sind vielfältig. Die Nobelpreisträgertagungen in Lindau – organisiert von Graf *Lennart Bernadotte*, einem Enkel des Königs *Gustav V.* von Schweden, bei denen Nobelpreisträger aus aller Welt über ihre Arbeiten und Entwicklungen berichten, haben einen guten Ruf gewonnen. Einen Nobelpreis zu erhalten ist für den Empfänger keine reine Freude, denn er sieht sich in das öffentliche Interesse gerückt und wird damit für vielerlei Dinge beansprucht, die streng genommen ausserhalb seiner wissenschaftlichen Arbeit liegen.

In einem folgenden Beitrag des Heftes erörtert der deutsche Nobelpreisträger *Manfred Eigen* mit seiner Mitarbeiterin *Ruthild Winkler-Oswatitsch* die Frage, ob die Transfer-Ribonukleinsäure das erste Gen bei der Evolution des Lebens gewesen ist. Eine andere Veröffentlichung behandelt unter anderem das Thema, wie aus einem Chaos entgegen den Gesetzen der Thermodynamik Ordnungen entstehen können, wie sich Bewegungsmuster ausbilden und welche Rolle der Zeitfaktor hierbei spielt. Der Entwicklung der Erdrinde gilt ein weiterer Beitrag, und schliesslich werden die neuesten Entwicklungen unseres Bildes von der Grundstruktur der Materie beschrieben, wobei die Frage aufgeworfen wird, ob es überhaupt Naturgesetze gibt.

Auch für die Chemieberufe rückt das gemeinsame Europa ein Stück näher

Das Chemie-Komitee der Europäischen Gemeinschaft, in dem die deutschen Interessen von der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) vertreten werden, hat nach langen Beratungen ein Schema für die Vergleichbarkeit der Qualifikationen in den chemischen Berufen verabschiedet. Es hat damit die «babylonische Sprachenverwirrung», die bisher auch auf diesem Gebiet bestand, beseitigt und erstmals eine Basis für die gegenseitige Anerkennung der verschiedenen chemischen Berufe geschaffen. Den Absolventen chemischer Ausbildungen wird es dadurch erheblich erleichtert, in einem anderen Land der Gemeinschaft tätig zu werden als in dem, in dem sie ihre Ausbildung erhielten. Unterschieden werden drei Kategorien: Absolventen von Hochschulen, Fachschulabsolventen (entsprechend Chemotechniker) und Chemielaboranten. Für jede dieser Gruppen werden Min-

destanforderungen, vor allem bezüglich Ausbildungsart und -dauer, aufgestellt. Für die Hochschulabsolventen werden ausserdem einige höhere Qualifikationen aufgeführt. Die so geschaffene Klarheit kann nicht zuletzt auch im Hinblick auf die Verantwortung beim Verbraucherschutz gar nicht hoch genug eingeschätzt werden.

Die Bewertungskriterien für die Hochschulabsolventen sind in ihren Grundzügen bereits vor einigen Jahren vorgelegt worden und werden seitdem zunehmend und mit gutem Erfolg von multinationalen Firmen bei der Einstellung qualifizierter Chemiker zur Rate gezogen. Es besteht somit Anlass zur Hoffnung, dass sich auch die beiden anderen Definitionen segensreich auswirken. Es wird erwartet, dass diese Übereinkunft die Grundlage für die zukünftigen nationalen Gesetzgebungen auf diesem Gebiet und damit allseits bindend wird.

IUPAC Current Programmes

A listing presents brief details of all current programmes of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) in operation in its special Committees and in Commissions of the Physical Chemistry, Inorganic Chemistry, Organic Chemistry, Macromolecular, Analytical Chemistry, Applied Chemistry, and Clinical Chemistry Divisions. The name of each project coordinator is given and the dates for starting and for completion or review. There are also brief comments on some of the programmes, indicating joint interests with other IUPAC bodies or a general interest in broad areas not otherwise identified, e.g., nomenclature, environment, health.

The first listing was produced in June 1976, the second and third appeared in May 1977 and May 1979, and this is the fourth edition. At present, a revision is scheduled every two years. It is available primarily to all Members of IUPAC bodies, National Adhering Organizations, Associated Organizations, and Company Associates. Further details of individual programmes are available from the Secretary of the relevant Division or from the Secretary of the appropriate Commission or special Committee. Full details of Membership, with addresses, of all IUPAC bodies are given in Membership Lists of IUPAC bodies 1979–1981 (1980 Supplement to Chemistry International).

Secretariat: Bank Court Chambers 2–3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 3YF, UK.

OECD Agreement on Chemicals Control

Member countries of the OECD—major producers, traders and consumers of chemicals—have just agreed that test data on chemicals produced in one OECD country will be accepted as valid in all others. The Agreement took the form of a Decision by the OECD Council governing “The Mutual Acceptance of Data in the Assessment of Chemicals” binding on the Member countries.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Ammann Albert, Dipl. Chem. HTL, 4552 Derendingen
Caprez Walter, Dipl. Ing. Chem. ETH, Dr. sc. tech., 8032 Zürich
Wey Max, Dipl. Chem. HTL, 6352 Dagersellen

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

Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1981

Der Preis im Betrage von Fr. 5000.- wird im Frühjahr 1982 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 31. Oktober 1981 zusammen mit dem Lebenslauf und den entsprechenden veröffentlichten oder unveröffentlichten Arbeiten im Doppel an den Vorsitzenden der begutachtenden Kommission, Prof. Dr. D. Seebach, ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, 8092 Zürich, eingereicht werden.

Die Kandidaten sollen am Tage des Eingangs 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, auch Doktorarbeiten können nur ausnahmsweise berücksichtigt werden (Anfragen bitte an obige Adresse).

zu Prof. Dr. H. Deuel; und es kam die klassische akademische Laufbahn: 1961 Privatdozent, 1963 ausserordentlicher Professor und 1965 ordentlicher Professor und Vorsteher des Institutes.

Es darf eine grosse Befriedigung für den Menschen und Forscher Hans Neukom sein, dass er seine wissenschaftlichen Arbeiten seit Anfang in den Kreis Chemie/Lebensmittel/Ernährung stellte, eine Thematik, die heute von grösster Aktualität ist. Dabei ist ihm mancher Wurf gelungen. Die Arbeiten über die chemische Stabilität der glykosidischen Bindung von Polygalakturonsäuren haben grundlegende Erkenntnisse gebracht, die in der Enzymologie, für Kenntnisse über die Reifungsvorgänge von Früchten und in der Lebensmitteltechnologie von umfassender Bedeutung geworden sind. Viele dieser Aspekte wurden von Hans Neukom selber bearbeitet. Die Untersuchungen über die oxydative Kupplung von Polyphenolen, die an Polysaccharide gebunden sind, eröffneten neue Perspektiven über das Verhalten von Biopolymeren in Natur und Technologie; sie dürften auch in der Ernährungsforschung von Bedeutung werden. Die Verbindungsklasse der Pentosane wurde intensiv bearbeitet, lange bevor deren Bedeutung als «dietary fiber» allgemein anerkannt wurde. Die zahlreichen Arbeiten über Stärke und Stärkederivate, über die chemische Konstitution von weiteren Biopolymeren und deren enzymatischen Abbau können nur kurz erwähnt werden, um das Bild einigermaßen abzurunden. Die reiche wissenschaftliche Arbeit wurde ergänzt durch eine rege Lehrtätigkeit für die Studenten der landwirtschaftlichen und lebensmittelwissenschaftlichen Studienrichtungen. Doch muss ein erfolgreicher Wissenschaftler auch andere Verpflichtungen auf sich nehmen. Als Vorstand der Abteilung für Landwirtschaft hat Hans Neukom 1968–70 gewirkt; unter seiner Leitung wurde die wichtige Neugliederung des Studienplanes in mehrere Studienrichtungen an der Abteilung realisiert. Auch an der anschliessenden Neugründung des Institutes für Lebensmittelwissenschaft war Hans Neukom wesentlich beteiligt. Zahlreiche nationale und internationale Gremien auf den Gebieten der Lebensmittel-Technologie und der Ernährung haben ihn um Mitarbeit gebeten; die Eidg. Lebensmittelbuch-Kommission und die Schweiz. Stiftung zur Förderung der Ernährungsforschung sollen besonders genannt werden.

Die Gründe für diese reiche und vielseitige Tätigkeit liegen in der zugleich offenen und starken Persönlichkeit von Hans Neukom, in der Treue zur Wissenschaft und in der Gabe, Theorie und Praxis zu vereinen. In seiner weiteren Tätigkeit begleiteten den Jubilaren die besten Wünsche seiner Kollegen und Mitarbeiter, verbunden mit herzlichen Gratulationen.

J. Solms

Chronik

Zum 60. Geburtstag von Prof. Dr. Hans Neukom



Am 19. August 1981 beging Prof. Dr. Hans Neukom, Zürich, seinen 60. Geburtstag; dieser Anlass gibt Gelegenheit zu einem Rück- und Ausblick über ein reiches Wirken als Forscher und Lehrer.

Hans Neukom wurde in Rafz ZH geboren und hat das Studium der organischen Chemie an der ETH 1945 abgeschlossen. Zur Lebensmittelwissenschaft gelangte er durch eine Promotionsarbeit auf dem Gebiete der Polysaccharide am damaligen Agrilkulturchemischen Institut der

ETH unter Prof. Dr. H. Pallmann. Nach einigen Jahren praktischer Tätigkeit in den USA und der Schweiz kehrte Hans Neukom 1955 an das Agrilkulturchemische Institut der ETH zurück,

Nachruf auf Prof. Dr. N. Ibl†



Am 9. Juli 1981 ist völlig unerwartet und plötzlich Prof. Dr. N. Ibl, Ordinarius für Chemie-Ingenieur-Wesen an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, gestorben. Der Verstorbene wurde am 3. November 1921 in Pilsen/CSSR, als Sohn eines Diplomaten geboren. Berufungen seines Vaters führten die Familie über Berlin, Paris nach Kopenhagen, wo sie vom Kriegsausbruch 1939 überrascht wurde und nach Genf umsiedelte.

Norbert Ibl hat seine ersten Se-

mester Chemie dann an der Ecole Polytechnique de l'Université de Lausanne absolviert und hat hierauf an die Abteilung für Chemie der ETH in Zürich gewechselt, wo er 1943 das Diplom als Ingenieur-Chemiker erwarb.

Anschliessend promovierte er bei Prof. *Trümpler* an der ETH mit einer Arbeit aus dem Gebiet der Elektrochemie. Als Forschungs- und Oberassistent war er an der Leitung mehrerer Diplom- und Promotionsarbeiten beteiligt und habilitierte sich 1954 als Privatdozent für Vorlesungen auf dem Gebiet der physikalischen Chemie und Elektrochemie.

1964 wurde er zum a.o. Professor für Elektrochemie gewählt. Seit 1971 war er Ordinarius für Chemie-Ingenieur-Wesen und betreute im Rahmen des Technisch-Chemischen Laboratoriums der ETH die Arbeitsgruppe für Elektrochemische Verfahrenstechnik mit zwei wissenschaftlichen Mitarbeitern und Oberassistenten sowie zehn Doktoranden. Sie haben einen verständnisvollen Vorgesetzten und hilfsbereiten Doktorvater verloren. Der Verstorbene hat nie gezögert, seine Arbeitskraft auch der ETH zur Verfügung zu stellen. Unter anderem war er 1972/73 Vorstand der Abteilung für Chemie und leitete 1975–77 das Technisch-Chemische Laboratorium als Institutsvorsteher.

Auch in der internationalen wissenschaftlichen Welt ist sein Name bestens bekannt: so wurde er Mitte der 60er Jahre für ein Jahr als Gastprofessor an die Universität von Kalifornien in Berkeley eingeladen. Später amtierte er als Präsident der «International Society of Electrochemistry» und als Chairman der «Commission on Electrochemistry» der International Union of Pure and Applied Chemistry. Dies um nur wenige Verpflichtungen und Tätigkeiten aufzuzählen. Norbert Ibl war dank seiner guten Sprachkenntnisse, seiner fachlichen Kompetenz und seines unermüdbaren Einsatzes als Forscher ein geschätzter Mitarbeiter in diesen Gremien. Seine Verdienste brachten ihm auch verschiedene Ehrungen ein. So erhielt er den Preis der Stiftung für Forschung und Unterricht auf dem Gebiet der Galvanotechnik und den Preis für den besten Vortrag am Interfinish Kongress 1980 in Japan. In ca. 130 Publikationen aus dem Gebiet des Chemie-Ingenieur-Wesens, der elektrochemischen Verfahrenstechnik und der elektrolytischen Metallabscheidung hat sich sein breites Wissen manifestiert.

Aber auch der Mensch Norbert Ibl soll nicht vergessen gehen. Wir haben ihn alle als einen feinfühligem, überlegenen und weit-sichtigen Kollegen kennengelernt. Wer einmal sein Vertrauen erworben hatte, den betrachtete er als Freund und unterstützte ihn mit Rat und Tat bei allen Schwierigkeiten.

Durch seine menschliche Ausstrahlung und seine Ausgeglichenheit war er für uns alle ein ruhender Pol in einer hektischen Zeit. Sein Tod hinterlässt bei uns eine schmerzliche Lücke und wir werden Norbert Ibl in guter und bleibender Erinnerung behalten.

W. Richarz

Ehrungen

Universität Basel. Prof. Dr. *Werner Arber*, Molekular-Mikrobiologie (Nobelpreis 1978), wurde von Papst Johannes Paul II. zum Mitglied der Päpstlichen Akademie der Wissenschaften ernannt.

Hochschulschriften

Universität Basel. Dr. *Albrecht Wegner* wurde zum Privatdozenten für physikalische Biochemie ernannt.

Universität Bern. Prof. Dr. *Hans Bebie* wurde zum Ordinarius für theoretische Physik befördert. Dr. *Bendicht Wermuth* wurde zum Privatdozenten für medizinische Biochemie ernannt.

Prof. Dr. *Adrian Marxer*, Honorarprofessor für Arzneimittel-synthese, hat seinen Lehrauftrag, den er seit 1955 erfüllte, altershalber aufgegeben.

Universität Genf. Zu ausserordentlichen Professoren wurden ernannt:

Dr. *Jean-Claude Jaton* und Dr. *Kenneth Nigel Timmis*, beide für medizinische Biochemie;

Dr. *Jean-David Rochaix* für Molekularbiologie.

Universität Zürich. Prof. Dr. *John Ralph Günter* wurde zum Assistenzprofessor für Anorganische Chemie gewählt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Prof. (a.o.) Dr. *Hans-Jörg Leisi* wurde zum Ordinarius für Experimentalphysik befördert.

Zu Titularprofessoren wurden ernannt:

PD Dr. *Pierre Jordan*, Leiter des Laboratoriums für Radiochemie, und PD Dr. *Balasz Magyar*, Leiter der Gruppe für anorganische analytische Chemie im Laboratorium für anorganische Chemie. Dr. *Ulrich Müller-Herold* wurde zum Privatdozenten für theoretische Chemie ernannt.

25 Jahre Schweizerische Gesellschaft für Klinische Chemie

Ende Juni 1981 war es 25 Jahre her, dass im kleinen Hörsaal des Medizinisch-chemischen Instituts der Universität Bern die Schweizerische Gesellschaft für Klinische Chemie gegründet worden ist. Gleich wie das Fach der klinischen Chemie, hat auch diese Fachgesellschaft im Laufe dieses Vierteljahrhunderts eine beträchtliche Entwicklung erfahren. Die grosse Hilfe, welche das Kliniklaboratorium oder auch das Praxislaboratorium dem Arzt bei der Erkennung und Verlaufskontrolle von Krankheiten heute zu geben vermag, ist unentbehrlich und daher aus der modernen medizinischen Diagnostik nicht mehr wegzudenken.

An der Entwicklung der Klinischen Chemie hat Professor *Roland Richterich* – 1973 im Alter von 46 Jahren viel zu früh verstorben – besonders grossen Anteil. Dies nicht nur in seiner Eigenschaft als Begründer und erster Leiter des Chemischen Zentrallaboratoriums des Inselspitals in Bern, sondern auch als Verfasser des Lehrbuches «Klinische Chemie; Theorie, Praxis, Interpretation», das in 5 Sprachen übersetzt worden ist.

Zum Gedenken an Professor Roland Richterich hielt am 26. Juni 1981 im Medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern Professor *H. Keller* (Kantonsspital St. Gallen) eine Gedenkvorlesung zum Thema «Gedanken zur weiteren Entwicklung der Klinischen Chemie». Auf Veranlassung einiger Freunde von Roland Richterich wurde bei dieser Gelegenheit im Hörsaal eine Erinnerungsplakette zu seinem Gedenken angebracht.

7. Internationales Makromolekulares Symposium

Im Jahre 1958 hat der Schweizerische Chemiker-Verband das 1. Makromolekulare Symposium durchgeführt. Seither wurde das Symposium in regelmässigen Abständen mit grossem Erfolg wiederholt. Dieses Jahr – im Gedenken an den 100. Geburtstag von Hermann Staudinger – wurde am 21./22. Mai in Interlaken das 7. Symposium abgehalten. Unter der Leitung von Prof. *H. Batzer* gelang es dem wissenschaftlichen Komitee (Prof. *Held*, Prof. *Meissner*, Prof. *Neuenschwander*, PD *Pfander*, Prof. *Pino* und Dr. *Rutishauser*) erneut, ein interessantes Programm zusammenzustellen, welches unter dem Generalthema «Neue polymere Werkstoffe – Synthesen und Eigenschaften» stand.

Im Vortrag von *R. Schulz* «Einige neue Monomere und Polymere» wurde an Beispielen aus der Literatur sowie anhand von eigenen Arbeiten gezeigt, wie man ausgehend von neuen Monomeren durch Homopolymerisation oder durch gezielte Copolymerisation zu neuartigen Polymeren gelangen kann. Dabei lag das Schwergewicht auf der Synthese von sequenzierten Makromolekülen. Die Möglichkeit zur Herstellung neuer ungesättigter Copolymerer wurde von *S. Cesca* im Vortrag «Cationic Copolymerization of Isobutene with Trienes Containing a Conjugated Double Bond System» betrachtet. Der Kurzbeitrag von *F.J. Carrière* «Synthèse de poly- β -esters et de poly- β -amides optiquement actifs» behandelte die Synthese von Polymeren mit verschiedener optischer Reinheit, ausgehend von β -Laktonen und β -Laktamen. *G. Wegner* diskutierte im Rahmen seines Vortrages «Einige neuere Syntheseverfahren zur Erzeugung übermolekularer Strukturen und Ordnungszustände von Makromolekülen» unter anderem auch die Möglichkeiten der Plasmapolymerisation,

die Polymerisation in Langmuir-Blodgett-Multischichten und die elektrochemische Polymerisation auf Metallelektroden zur Erzeugung dünnster Schichten. Im Beitrag von *K. Dinges* «Synthese von Hoch-cis-Polybutadien mit neuen Ziegler-Katalysatoren» wurde die Anwendung von Katalysatoren mit Uran und seltenen Erden beschrieben. Die Anwendung dieser Katalysatoren führt zu Polybutadien mit günstigen Eigenschaften für die Herstellung von Autoreifen, dem Haupteinsatzgebiet des Polybutadiens. Neue Syntheseverfahren wurden auch in der Mitteilung von *J. B. Rose* «Synthesis and Properties of Polyaryletherketones» beschrieben. In einem Übersichtsreferat «Physikalische Möglichkeiten zur Herstellung von neuen polymeren Werkstoffen» behandelte *H. Cherdron* die Prinzipien der im Augenblick wichtigsten physikalischen Verfahren (Aufbau von polymeren Mehrphasensystemen und Beeinflussung der Morphologie von amorphen und von kristallinen Polymeren) und die damit erreichbaren Werkstoffeigenschaften. Die Probleme bei der Entwicklung von Polymeren, welche über eine lange Zeit beständig sein sollen, wurde von *R. Landel* im Vortrag «Matrix Polymers: New Materials/Old Problems – Old Materials/New Problems» abgehandelt. Im Vortrag von *D. W. Van Krevelen* «Requirements of New Materials for Heavy Service Conditions» wurde u. a. ein Überblick über die zur Zeit existierenden polymeren Materialien gegeben, welche sich durch eine hohe Thermostabilität und Beständigkeit gegen chemische Zerstörung auszeichnen. Als Beispiel der Anwendung von hochfesten und hochsteifen Faser-Kunststoffen in Kraftfahrzeug-Komponenten wurde von *Ch. Rüegg* die Herstellung und Eigenschaften von «Kardanwellen in Kohlefaserkunststoff- und Hybridbauweise» anschaulich dargestellt. Im Übersichtsreferat von *G. Riess* «Nouvelles méthodes de caractérisation de copolymères et de systèmes polyphasés» wurden vorerst die prinzipiellen Methoden der Fraktionierung und der Charakterisierung behandelt, gefolgt von den Möglichkeiten zur Charakterisierung von Copolymeren an Grenzflächen und im festen Zustand. «Die Diffusion von Kettenmolekülen an polymeren Grenzflächen», welche für viele physikalische Vorgänge in Polymeren entscheidend ist, wurde von *M. Dettenmaier* und *H. H. Kausch* erläutert. «Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der segmentierten thermoplastischen Elastomere» wurden von *G. K. Hoeschele* behandelt. Dabei wurden insbesondere die Fortschritte bei der Herstellung von neuartigen Polymeren auf Polyäther-Basis sowie deren nachträgliche Modifizierung durch chemische und physikalische Methoden besprochen. Theoretische Aspekte behandelte zum Abschluss *H. Baur* in seinem Referat «Partiell kristalline Polymere, ein Beispiel für Mehrphasen-Systeme mit voneinander abhängigen Phasen». Das 7. Internationale Makromolekulare Symposium darf als Erfolg bezeichnet werden. Neben den Referaten bot sich die Gelegenheit für einen regen Gedankenaustausch, und einmal mehr hat sich Interlaken als Tagungsort als ideal erwiesen.

T. Kaufmann

Veranstaltungen

Inland

Selektivität chemischer Reaktionen

2. Teil: Katalytische und Enzymatische Reaktionen *
Weiterbildungskurs mit Übungen für Mitarbeiter aus der Industrie.
Veranstaltet vom Chemisch-Technischen Laboratorium der ETH Zürich. (Vorsteher: Prof. Dr. W. Richarz.)

Thema:

Beeinflussung der Selektivität in der homogenen und heterogenen Katalyse (Oberflächenreaktion) und bei enzymatischen Reaktionen.

* 1. Teil, siehe CHIMIA 34 (1980) 437.

Zeit: Montag, 19. Oktober 1981, 10 Uhr bis Mittwoch, 21. Oktober 1981, 14 Uhr.

Ort: Hotel Krone, Lenzburg (Aargau).

Referenten: Professoren *P. L. Luisi*, *P. Pino*, *W. Richarz*.

Kosten: Fr. 200.–, inkl. Kursmaterial, ohne Unterkunft und Verpflegung (totale Kosten ca. Fr. 400.–).

Teilnehmerzahl: Wir behalten uns vor, die Teilnehmerzahl nach Eingang der Anmeldung einzuschränken.

Interessenten werden gebeten, das Programm mit Anmeldeformular unter folgender Adresse anzufordern:

Frau M. Gray (Tel. 01/2563048), Technisch-Chemisches Laboratorium ETH, Postfach, CH-8092 Zürich.

Ausland

2nd Symposium «Materials and Energy from Refuse»

20–23 October 1981, Antwerp. For further information please contact the following address:

K. VIV-Symposium MER 2, Jan van Rijswijkclean 58, B-2000 Antwerp/Belgium.

2nd World Congress of Chemical Engineering

The Canadian Society for Chemical Engineering is pleased to announce that the Program Book for the 2nd World Congress of Chemical Engineering and World Chemical Exposition has now been printed and is ready for distribution to all potential attendees.

The 32-page Program Book has in its table of contents: Montreal—The City, Bring Your Spouse, World Chemical Exposition, Congress Information, Student Program, Social Program and Exposition Events, Congress Luncheons and Dinners, Spouses' Program, Detailed Technical Program, Travel Information, Map of Downtown Montreal, Instructions for Registration, Accommodation, and Registration Form.

The 2nd World Congress of Chemical Engineering and World Chemical Exposition, slated for Montreal, October 4–9th, 1981 is a unique event. With over 1000 scientific presentations, 53 continuing education courses, and a World Chemical Exposition featuring over 400 exhibitors, more than 3000 chemical engineers from around the world are expected to attend this great event.

The 2nd World Congress will take place simultaneously with the IX Interamerican Congress of Chemical Engineering and the 31st Canadian Chemical Engineering Conference.

Those interested in obtaining their own program book for the Congress should contact:

Congress Secretariat, 2nd World Congress of Chemical Engineering, Canadian Society for Chemical Engineering, 151 Slater Street, Suite 906, Ottawa, Ontario, Canada K1P 5H3.

Kurse über Verfahrenstechnik und Physikalische Technologie im VDI-Bildungswerk

Vakuumtechnik

28. 9. bis 2. 10. 1981, Düsseldorf – *Grundlagen – Erzeugung – Messung – Anwendung*, Dipl.-Ing. *C. Recker* VDI, Asslar, und Referenten.

Planung und Bau verfahrenstechnischer Anlagen

7. bis 10. 10. 1981, Stuttgart; 9. bis 12. 12. 1981, Düsseldorf – *Projektmanagement und Fachplanungsfunktionen* – Dipl.-Ing. *G. Bernecker*, Hemsbach/Bergstrasse.

26. bis 28. 10. 1981, Nürnberg, *Kälteerzeugung und -Anwendung, Komponenten und Betrieb von Anlagen*, Ing. (grad.) *G. K. Wisniewsky* VDI, Dormagen, und Referenten.

Auskünfte:

Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Bildungswerk, Postfach 1139, D-4000 Düsseldorf 1.

Buchbesprechungen

Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes

By *S. Roy Morrison*. 1980. XIV + 401 pages. Plenum Press New York/London, Price bound \$ 45.-.

Nichtmetallische Elektrodenmaterialien und durch Oxidation nichtmetallisch gemachte Oberflächen von Metallelektroden nehmen in der modernen Elektrochemie eine wichtige Stellung ein. Ihre typischen Halbleitereigenschaften sowie ihre Wechselwirkung mit Elektrolytmedien lassen sich durch Bändermodelle für den Festkörper und durch fluktuierende Energieniveaus für die gelösten Spezies prägnant beschreiben. Eine besonders aktuelle Anwendungsmöglichkeit für solche Elektrodensysteme ergibt sich, wenn diese gleichzeitig optisch angeregt werden, z. B. in Vorrichtungen zur photolytischen Spaltung von Wasser in die Elemente.

Dieses Werk ist die erste Übersicht über dieses Gebiet in Buchform seit einiger Zeit. Es fordert vom Leser keine speziellen Vorkenntnisse, da der Darstellung der Grundlagen in einer Reihe einführender Kapitel viel Raum gewidmet ist. Die Beschreibung ist meist qualitativ oder aber vereinfacht quantitativ. Zahlreiche Verweise auf andere Kapitel erleichtern eine rasche Orientierung über die Materie. Die Literatur ist in über 650 Zitaten z. T. bis 1980 aufgeführt. Das Buch ist eine willkommene Lektüre für die vermutlich zahlreichen Naturwissenschaftler, die einen raschen Zugang zu diesem zukunftssträchtigen, interdisziplinären Fachgebiet suchen. Zu diesem wird z. B. auch gehören, wer sich für Korrosion und Oberflächenbehandlung von technischen Halbleitersystemen interessiert.

W. Marty

Solvent Effects in Organic Chemistry

Vol. 3: Monographs in Modern Chemistry. By *C. Reichardt*. XI + 355 pages, 45 figures and 70 tables. 1978. Verlag Chemie Weinheim/New York. Price DM 108,-.

Not everybody will regard a book on solvents as choice summer reading since these must play second fiddle to the principal players, namely the reactants. Nonetheless, the book, on inspection, reveals interesting areas of chemistry. Nearly all organic chemical reactions are carried out in some solvent or other, and it is therefore of great importance to know something more about the solvent than the mere solubility of the reactants in it.

The organization of the book is logical, starting with solute-solvent interactions followed by the classification of solvents in terms of these interactions together with the properties of the solvents themselves. Further chapters are devoted to solvent effects on homogeneous chemical equilibria, the rate of homogeneous chemical reactions and the important area of solvent effects on absorption spectra of organic compounds. Lastly, subjects such as empirical parameters of solvent polarity and miscellaneous aspects such as recrystallization, extraction and chromatography are dealt with. In all, these are subjects which the organic chemist will need to consult and this book should be moderately useful in this respect. By way of a test, this reviewer decided to see if three of his own special interests were treated in the book. Unfortunately, nothing could be found on solvent effects on equilibria of α -bromocyclohexanones or on the reactivity of carbene and singlet oxygen with olefins. In general, the topic of solvent isotope effects was sparsely covered (1½ pages) and this is a pity. Despite these shortcomings, the book is worth buying, certainly by libraries, if not by individuals.

Ch. Jefford

Grundlagen der Verfahrenstechnik

Von *Bernd Kögl* und *Franz Moser*. 1981. 99 Abb. XI + 377 Seiten. Springer-Verlag Wien/New York. Preis gebunden DM 138,-. Das Buch basiert auf Vorlesungen an der Technischen Universität Graz und wendet sich in erster Linie an den Studenten des

Chemieingenieurwesens oder der Verfahrenstechnik. Für den Praktiker gibt es wegen seines klaren Aufbaus eine gute Einführung in die theoretischen Grundlagen des Faches.

Die Grundoperationen, wie Filtration, Absorption oder Destillation, werden nicht in der früher üblichen Art nach mechanischen oder thermischen Grundoperationen aufgeteilt und behandelt. Die Verfasser versuchen, die den Operationen gemeinsamen Grundvorgänge, nämlich den Stoff-, Wärme- und Impulsaustausch als Diskussionsbasis und Einteilungsprinzip heranzuziehen.

In den ersten vier Kapiteln werden demzufolge die Grundbegriffe der Austauschvorgänge und das Prinzip der Bilanzgleichungen erläutert. Die zwei folgenden Kapitel sind der Ähnlichkeitstheorie und der Analogie von Stoff-, Wärme- und Impulsaustausch gewidmet. Die letzten sechs Kapitel, rund die Hälfte des Textes, beschreiben im Detail den Stoffaustausch in einphasigen Systemen (Diffusion) und an Grenzflächen verschiedener Art, während im Anhang noch auf das notwendige mathematische Rüstzeug eingetreten wird.

Für jedes Kapitel ist das Schrifttum aufgeführt, so dass der interessierte Leser sich noch weiter im Detail informieren kann. Entsprechend dem Charakter des Buches, die Theorie der Grundvorgänge hervorzuheben, sind sämtliche Hinweise auf apparative Ausführungsformen weggelassen worden.

W. Richarz

Gas-Phase Reactions. Kinetics and Mechanisms

By *V.N. Kondratiev* und *E.E. Nikitin*. 1981. 1 portrait, 64 figs., 15 tab. XIV + 241 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price cloth DM 118,-.

The book contains twelve chapters. The first half covers mainly the theoretical background, most of which is used for the theory of elementary processes, unimolecular reactions and energy transfer. The second half of the book contains a series of selected topics such as photochemical reactions, electric discharges, radiation chemistry (by Tal'roze), chain reactions, combustion processes; 540 references (about 20% of them referring to Russian work and a very short subject index conclude it).

The book is certainly not aimed for beginners in kinetics. Its level is too high, but it is also not complete. New developments in kinetics such as spectroscopic methods used in fast kinetics, high temperature kinetics by shock tube, just to name a few, are not or marginally treated. Some theoretical chapters are very detailed, but do not treat important chapters just laying next door. It is hard to say to whom it should be recommended, because part of it is very illuminating to read. It is probably fair to say that it is very stimulating to read for somebody working in kinetics and wanting to be informed about the evolution in Russia, where a lot of good work has been done that we ignore ever so often.

T. Gäumann

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher

(Keine Besprechung)

Spin-Orbit Coupling in Molecules.

International Series of Monographs on Chemistry.

By *W.G. Richards*, *H.P. Trivedi* and *D.L. Cooper*.

Clarendon Press Oxford.

Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis.

Analyse von Kautschuken und Elastomeren.

Von *Boschke* et al.

Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York.

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Neuer, intelligenter Gaschromatograph mit Mikrocomputersteuerung und peripheren Erweiterungsmöglichkeiten

Basierend auf der Gaschromatographenreihe der VISTA-Serie, hat Varian mit dem neuen GC 6000 ein neues, autonom arbeitendes GC-System entwickelt. Es wird von einem leistungsfähigen Mikrocomputer gesteuert. Die äusserst einfache Bedienung erfolgt über eine interaktive Einheit, bestehend aus Bildschirm und Tastatur. Der GC 6000 lässt sich auch mit dem neuen GC 6500 Satellit verbinden, was bei gleichzeitiger Einsparung an Laborraum und Kosten die Chromatographieleistung verdoppelt.



Die neuen Instrumente zeichnen sich durch raschen und einfachen Methodenaufbau, durch Vielseitigkeit und Zuverlässigkeit sowie moderne Mikroprozessortechnik und leistungsfähige Software aus. Der Bildschirm des GC 6000 führt den Benutzer durch die Methodenentwicklung, zeigt mögliche Parameter auf und korrigiert allfällige Fehler. Der eingebaute Speicher kann bis acht, über einfachen Tastendruck abrufbare, Methoden speichern. Dadurch werden die Einrichtzeiten bei gewährleistetester Reproduzierbarkeit der Analysenbedingungen verkürzt. Während der laufenden Analyse erscheinen die Parameter des Gerätes gleichzeitig und ständig auf dem Bildschirm. Sollwertänderungen können jederzeit über die Tastatur eingegeben werden. Es lässt sich sogar während einer Analyse eine neue Methode ausarbeiten. Gespeicherte Methoden können geschützt werden. Weitere Merkmale: Detektor- und Schreiberbereich sind programmierbar, automatische Nullpunkteinstellung, eingebaute programmierbare Steuerfunktionen für interne oder externe Zusatzgeräte usw. Das Doppelsäulen-Satellitenkonzept des

GC 6500 erlaubt eine kostengünstige Erweiterungsmöglichkeit des GC 6000 auf vier vollwertige Kanäle. Der Satellit GC 6500 wird vom GC 6000 oder von einem Vista 44 Gaschromatographie System gesteuert. Die Kombination ist deshalb kostengünstig und beansprucht wenig Raum. Die eingesetzten Methoden können unabhängig voneinander gefahren werden.

Vollständige Automatisierung lässt sich durch den Einsatz eines automatischen Probengebers von Varian erreichen. Die im Speicher enthaltenen Methoden lassen sich automatisch wechseln und aktivieren, so dass die Instrumentenbedienung stets optimal angepasst ist. Die Systeme GC 6000 und GC 6000/6500 sind mit dem Vista 401 Chromatographie-Datensystem kompatibel. Diese Einheit bildet das zurzeit leistungsstärkste automatische Gaschromatographie-System auf dem Markt.

Die Konfiguration GC 6000/6500 kann mit verschiedenen Detektoren und Injektoren für gepackte Säulen oder Kapillarsäulen ausgerüstet werden. Es werden die gleichen Säulen, wie in den Systemen GC 3700 und Vista 44 verwendet. Eingebaute Steuerfunktionen können beispielsweise für die Steuerung von Ventilen (z.B. Säulenschalten) verwendet werden. Das System wird überdies mit einer breiten Zubehörpalette ergänzt.

Der GC 6000 und der Satellit GC 6500 unterstreichen den konsequenten und systematischen Ausbau des Chromatographiebereiches bei Varian. **Leserdienst 11**

Instrumentelle Dünnschicht-Chromatographie

Die moderne Dünnschicht-Chromatographie ist eine leistungsfähige Analyse-methode nicht nur für qualitative sondern auch für quantitative Anwendungen. Heute wird mehr und mehr erkannt, dass sie – je nach Aufgabenstellung – zumindest ergänzende, häufiger sogar alternative Methode für andere Chromatographie-Verfahren (HPLC) ist.

Mit der Einführung von Schichtmaterial hoher Trennleistung «HPTLC-Schichten», «Nano-Platten», etc. wurden die optimalen Trennstrecken drastisch verkürzt und damit die chromatographische Entwicklung in den «schnellen» Bereich verlegt. Eine wirkliche Hochleistungs-Technik wird jedoch erst erreicht durch Zusammenwirken

von Schichten hoher Trennleistung mit geeigneter Instrumentierung.

Für die Charakterisierung moderner DC-Techniken, die die Leistungsfähigkeit der Methode ausschöpfen, erscheint der Ausdruck «Instrumentelle Dünnschicht-Chromatographie» eigentlich treffender. Trotzdem soll hier, dem allgemeinen Sprachgebrauch folgend bei Geräten und Verfahren, die sich Schichten hoher Trennleistung bei kurzen Trennstrecken bedienen, der Ausdruck «HPDC» = «Hochleistungs-Dünnschicht-Chromatographie» («HPTLC») verwendet werden.

Zu der Entwicklung moderner instrumenteller DC-Techniken hat Camag entscheidend beigetragen und bietet heute ein umfassendes Programm von der Probendosierung bis zur quantitativen Auswertung. Für jede Aufgabenstellung lässt sich daraus das optimal abgestimmte komplette System zusammensetzen, welches Voraussetzung für den erfolgreichen Einsatz der Analyse-methode ist.

Die Reihenfolge der Gerätedarstellungen im neuen Katalog entspricht dem Arbeitsablauf in der DC: Probenauftrag – Entwickeln – quantitative Auswertung ... gefolgt von solchen Geräten, die zur allgemeinen Ausstattung eines DC-Labors gehören einschliesslich Verbrauchsmaterial. Mit dieser Darstellung, die durch methodologische Erläuterungen ergänzt ist, wird dem Leser die Möglichkeit gegeben, sich über alle Varianten der einzelnen Arbeitsstufen zu informieren und die für ihn geeignete Auswahl zu treffen.

Dieser Katalog wird damit zum kurzen Leitfaden für die moderne Dünnschicht-Chromatographie.

Anforderung mit:

Leserdienst 12

Neue Flüssigkeitsszintillationszähler von Beckman

Von Beckman Instruments sind vier neue mikroprozessorgesteuerte Flüssigkeitsszintillationszähler der Serie LS-9800 in verschiedenen Ausbaustufen erhältlich. Sie sind einfach zu bedienen und bieten ein Höchstmass an Zählgenauigkeit zur Anwendung in der Biomedizin und Industrie. Ein «2-Phasen-Monitor» ermittelt jede Phasentrennung (Nicht-homogenität) in einem organisch-wässrigen FS-Cocktail und warnt den Anwender vor evtl. unzuverlässigen Zählwerten.

Die Serie LS-9800 bieten eine alphanumerische 40-Zeichen-Anzeige, welche die Zählparameter sowie die Bedienungshinweise darstellt und den Anwender schrittweise durch die Zählprogramme führt. Dieser sog. «Ein-Zeilen-Bildschirm» bietet größere Datenausgabemöglichkeiten als die herkömmlichen Digitalanzeigen. Als Alternative wird ein 12-Zoll-Bildschirm angeboten, der dem Anwender einen Überblick über laufende Probedaten, Uhrzeit, Fehlererkennungszeichen, Quenchkurven, Histogramme oder Probenspektren bietet. Während der Programmmodifikation wird die ganze Datei übersichtlich angezeigt.



Der eingebaute geräuscharme 80-Zeichen-Drucker dokumentiert sämtliche angezeigten Daten. Die integrierte alphanumerische Tastatur erlaubt den Dialog mit dem Gerät. Die Verwendung von Programmpiloten ermöglicht eine einfache Benutzung durch mehrere Anwender. Durch Einstellen der entsprechenden Kodierzahl kann das Zählprogramm abgerufen, das Gerät geeicht, eine Probengruppe umgangen oder der Zählzyklus gestoppt werden. Ein zweiter Programmpilot dient zur vorübergehenden Modifikation der Zeit- und Fehlervorwahl. Der Einsatz von Disketten erweitert die Programmspeicherkapazität wesentlich. Zu den Standardprogrammen gehören die 1-, 2- und 3-Fachmarkierungs-DPM-Berechnungen, die 1- und 2-Fachmarkierungs-Digitalintegration und die Spektralanalyse. Die automatische Probenspektrumsoptimierung (AQC) gestattet eine optimale Kanaleinstellung für jede einzelne Probe unter variablen Quenchedingungen bei 1-, 2- und 3-Fachmarkierungs-Isotopenversuchen und bietet dadurch ein Höchstmass an Zählgenauigkeit. **Leserdienst 13**

Säulen für die Gelfiltration in der Flüssigkeits-Chromatographie

Einsatzgebiete: Biochemische Analytik und die Analyse wasserlöslicher Polymere. Kratos-Schoeffel stellte kürzlich eine Serie gepackter Säulen für die Gelfiltrations-HPLC* vor.

Diese Säulen sind 30 cm oder 60 cm lang und weisen einen inneren Durchmesser von 7,5 mm auf.

Zwei Basistypen werden angeboten, beide mit einem weiten Bereich der Porendurchmesser; so ist es möglich, ein breites Spek-

trum an Molekulargewichtstrennungen abzudecken. Hersteller des Materials ist die Firma Toyo Soda, die allgemein für die Weiterentwicklung von HPLC-Trennmateriale bekannt ist.

TSK Gel SW-Typ ist eine poröse, runde und harte Gel-Packung, speziell eingesetzt für die Trennung von Proteinen, Enzymen, Polysacchariden, Nucleinsäuren und wasserlöslichen Polymeren.

Drei verschiedene Teilchengrößen werden angeboten.

TSK Gel PW-Typ ist ein poröses, rundes, halbfestes Füllmaterial, das für die Trennung grösserer Moleküle wie wasserlösliche Oligomere, Polymere, Polysaccharide und Nucleinsäuren verwendet wird.

Sechs verschiedene Teilchengrößen werden angeboten.

Die Säulen sind 30 cm oder 60 cm lang, mit 7,5 mm Innendurchmesser. Säulen mit gleicher Packung können zur Erhöhung der Trennleistung bei Molekülen ähnlicher Grösse auch in Serie verwendet werden. Die verbesserte Auflösung eines breiten Molekülgrößen-Bereiches kann durch die Verwendung zweier unterschiedlicher Säulen in Serie erreicht werden.

*Gel-Filtrations-HPLC ist ein Trenn-Mechanismus, der die Probenmoleküle aufgrund der Molekülgrösse bzw. des -Gewichtes gliedert. Sie wird häufig als wässrige Ausschuss-Chromatographie bezeichnet. Bei der Gel-Filtration muss lediglich die Probe in einer wässrigen, mobilen Phase gelöst werden. Sie ist im Prinzip der Gel-Permeations-HPLC ähnlich, mit dem Unterschied, dass die Gel-Filtration auf einem wässrigen System-Mechanismus beruht, während bei der Gel-Permeation nicht-wässrige Medien verwendet werden.

Leserdienst 14

AM 721 – Der komplette Elektrolyt-Analyzer auf ionenselektiver Basis

Die Bestimmung von Na^+/K^+ kann jetzt einfacher, schneller und ohne Flamme durchgeführt werden.

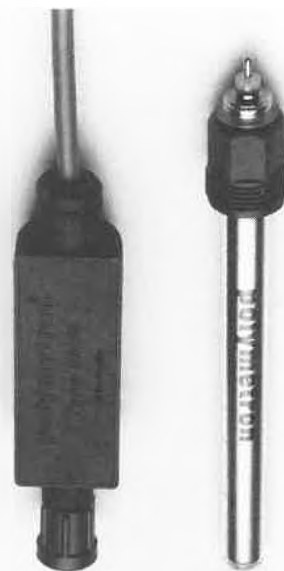
Die Resultate werden schnell ermittelt und erscheinen in me/g/e auf der Digitalanzeige. Als Probe kann unverdünntes Vollblut, Serum, Plasma oder Urin verwendet werden. Durch Verwendung von Eintauchelektroden wird die Bedienung des AM 721 so einfach wie die eines pH-Meters.

Die Wartungsfreiheit (keine Schläuche und Pumpen die gereinigt werden müssen) machen aus dem Elektrolyt-Analyzer ein ideales Notfall-Gerät, welches Routinearbeiten in kleinen bis mittleren Laboratorien zu bewältigen vermag.

Leserdienst 15

Aufsteckwandler

Die Betriebssicherheit einer pH-Messstelle ist von der sicheren Übertragung des Messsignals zwischen der Elektrode und dem pH-Verstärker abhängig. Je grösser die zu



überwindende Distanz, desto grösser ist die Gefahr eines Informationsverlustes oder einer Fremdeinstreuung trotz der Verwendung von teuren Spezialkabeln.

Ein von Polymetron entwickelter Aufsteckwandler Typ 8662 vermeidet in Zukunft alle diese Probleme. Durch Aufstecken dieses Wandlers auf die Messelektrode wird der Übertragungskreis zum pH-Verstärker sehr niederohmig. Auch für grössere Distanzen kann nun ein nicht abgeschirmtes, billiges Kabel verwendet werden. Vier Adern dienen der Signalübertragung und der Wandlerspeisung. **Leserdienst 16**

Ultramikrowaagen und Mobilität schliessen einander nicht aus

Problem:

Innerhalb von zwanzig 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. Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit vieler quantitativer Analysen hängt ab von der Präzision der Waage, mit der die Probe eingewogen wird. Dies gilt heute mehr denn je. So müssen oftmals die Proben bis in den Mikro- und Ultramikrogrammbereich hinein genau eingewogen werden. Der Umgang mit Waagen dieser Güteklasse ist nicht unproblematisch. Sie beanspruchen einen massiven Wägetisch, oft sind sie samt dem Wägetisch in einem klimatisierten Wägeraum untergebracht. Allein aus Kostengründen steht nicht in jedem analytischen Labor eine solche Mikrowaage. Der Analytiker muss lange Wege in Kauf nehmen, der Transport seiner auf 0,1 µg genau eingewogenen Probe zurück ins Labor ist ohne Zweifel eine Fehlerquelle. Besonders problematisch ist unter diesen Umständen

das Einwiegen von getrockneten, hygroskopischen oder tiefgefrorenen Proben.

Lösung:

Es gibt elektronische Ultramikrowaagen auf dem Markt, die die bekannten physikalischen Gesetze im Umgang mit Waagen derartiger Empfindlichkeit auf den Kopf stellen. Die Waagen besitzen statt eines mechanisch gelagerten Wägesystems ein spannbandgelagertes Drehspulmesswerk, der Rest ist eine Elektronik, also sicher. Dem Fachmann muss bei dem Begriff «spannbandgelagertes Drehspulmesswerk» nicht mehr gesagt werden, dass eine Waage dieser Bauart erschütterungsunempfindlich ist, sie am Standort nicht ausnivelliert werden muss, sie für den mobilen Einsatz geeignet, sprich transportabel, ist. Er weiss es von den elektrischen Drehspulmessgeräten, die als Voltmeter oder Mikroamperemeter jahrzehntelang ohne Probleme ihren Dienst tun und in Millionenstückzahlen gebaut wurden.



Anwendung:

Cahn-Waagen der Serie 20 sind Halbmikro- und Ultramikrowaagen in einem, man kann mit ihnen im höchsten Empfindlichkeitsbereich auf jedem Schreibtisch mit einer Auflösung des Probengewichtes von $0,1 \mu\text{g}$ seine Proben einwiegen. Konsequente Ausnutzung der Elektronik macht die Waage konkurrenzlos anwenderfreundlich: Das elektronische Tariesystem erlaubt ein Tariesen auf Knopfdruck von 120% des benutzten Wägebereiches, wobei die Kapazität des Wägebereiches voll erhalten bleibt. Die Waage ist für alle Wägungen im Halbmikro- und Ultramikrobereich problemlos einsetzbar und besonders geeignet für schnelle Wägungen von Problemproben (hygroskopische Proben oder tiefgefrorene Proben). Ein vorhandener BCD-Ausgang erleichtert den Anschluss an rechnergesteuerte Analysengeräte. **Leserdienst 17**

Micro-Gasförderpumpen mit Gleichspannungsmotor-Antrieb 2,3–12 V

Mit den neuen KNF-Neuberger Micro-Gasförderpumpen wird eine Weiterentwicklung im Bereich kleinster Einbaupumpen vorgestellt.

Die in der Abbildung gezeigte Membranpumpe Typ NMP 08 ist für Gasförderungen bis $0,8 \text{ l/min}$ geeignet. Das Endvakuum reicht bis 800 mbar und im Überdruckbereich werden $0,2 \text{ bar}$ erreicht.

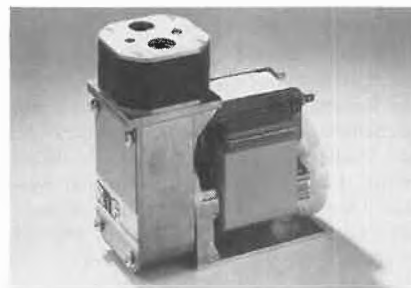


Diese Pumpe wird mit einem Elektromotor für 2,3 bis 12 V geliefert. Der Motor zeichnet sich durch lange Lebensdauer und kleine Stromaufnahme aus. Von der Grösse her, passen diese Micro-Pumpen in einen Würfel von ca. 5 cm Seitenlänge. Das Gewicht beträgt nur 50 Gramm.

Der Anwendungsbereich liegt in der unverfälschten Förderung von kleinen Gasmenngen, wie z.B. in Gasanalysatoren und in medizinischen Geräten. KNF-Neuberger-Micro-Gasförderpumpen sind völlig wartungsfrei und geräuscharm. Die Pumpen funktionieren in jeder Einbaulage einwandfrei und sind 100% ölfrei. **Leserdienst 18**

Kompakte Membran-Vakuumpumpe und Kompressor Typ N 010 KNE – ein leistungsstarkes und problemloses Einbaugerät

Dieses kleine, abgebildete Einbaugerät von nur 2 kg Gesamtgewicht, arbeitet ölfrei und in jeder beliebigen Einbaulage gleich gut. Luft, Gase und Dämpfe werden 100% ölfrei evakuiert, gefördert und verdichtet. Die Förderleistung beträgt max. 12 l/min , das Endvakuum 240 mbar und der Überdruck 2 bar , im Dauerbetrieb. Durch das Membran-System und den problemfreien Spaltnotor, ist das Gerät wartungsfrei und für eine lange Lebensdauer ausgelegt.



In der Normalausführung sind die gasführenden Teile aus Hostalen bzw. Neopren. Für aggressive Gase und Dämpfe stehen noch weitere 10 Materialien zur Verfügung. Diese Membranpumpe kann auf Wunsch mit einem speziellen Ventil ausgerüstet werden, wodurch ein einwandfreier Anlauf gegen den vollen Betriebsdruck oder gegen Vakuum gewährleistet ist.

Diese Membranpumpe wird auch mit Gehäuse und Anschlusskabel, als tragbare Ausführung geliefert. **Leserdienst 19**

Spurenanalyse von Oestrogenen in Nahrungsmitteln

Die moderne Nahrungsmittel-Analytik erfordert hochempfindliche und selektive Bestimmungsmethoden. Die instrumentelle Dünnschicht-Chromatographie erfüllt diese Kriterien und weist zudem einige weitere Vorteile gegenüber anderen Trenntechniken auf:

- Vielseitiger Anwendungsbereich
- Geringer Zeitbedarf pro Analyse, da mehrere Proben gleichzeitig getrennt werden können
- Meist geringerer Aufwand bei der Probenvorbereitung.

Die quantitative Bestimmung von Diäthylstilböstrol in Fleisch und Urin von Schlachtieren zeigt die Leistungsfähigkeit der Methode. Die östrogenen Wirkstoffe werden extrahiert und anschliessend in fluoreszierende Dansyl-Derivate überführt. $25\text{--}50 \mu\text{l}$ dieser Probenlösungen werden strichförmig auf die Platte aufgesprüht. Nach der chromatographischen Entwicklung mit Toluol-Essigester 100:3 erfolgt die fluorometrische Direktauswertung. Die Messwerterfassung (Peakhöhen bzw. Peakflächen) sowie die Gehaltsberechnung erfolgen mit einem angeschlossenen Integrator.

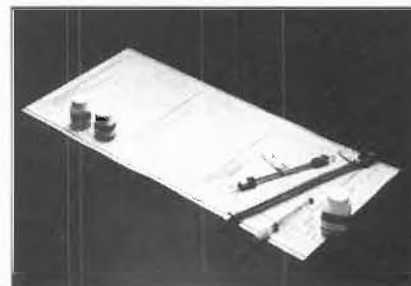
Die Nachweisgrenze der Methode liegt bei wenigen ppb Diäthylstilböstrol bei einer Wiederfindungsrate von $80\text{--}90\%$.

Eine ausführliche Beschreibung der Methode sowie Hinweise auf verwendete Geräte sind erhältlich. **Leserdienst 20**

Neue «Reverse Phase» Säulen

Das Hamilton PRP-1 «Reverse Phase» Harz ist eine neuartige, stationäre Phase für HPLC. Das vernetzte Macro-Styrol-Divynil-Benzol-Copolymer ist dank seiner Adsorptionseigenschaften und seiner Porencharakteristik als stationäre Phase in der HPLC sehr gut geeignet. Insbesondere kann dieses Harz für «Reverse Phase» HPLC und für GPC (Molekulargewichte 2000 bis 100000) eingesetzt werden. PRP-1 ist ein sphärisches, poröses Harz mit einer Partikelgrösse von 10μ . Daher resultiert ein relativ geringer Gegendruck.

Das Anwendungsspektrum des PRP-1 gegenüber herkömmlichen «Reverse Phase» Silikagelen ist beträchtlich. Der typische pH-Bereich der Silikagele ist pH $2\text{--}8,5$. Die bemerkenswerte chemische Stabilität erlaubt die Verwendung der meisten orga-



nischen Lösungsmittel in einem pH-Bereich von 1–13.

Dies erübrigt die Verwendung von teuren Reagenzien.

Die grosse spezifische Oberfläche von 415 m²/g ermöglicht einen ausgezeichneten Einsatz des Harzes für präparative sowie analytische Zwecke. PRP-1 zeigt minimale Peakverbreiterung und ermöglicht Strömungsgeschwindigkeiten grösser als 4 ml/min bis zu 8 ml/min.

Die Säulen sind in folgenden Dimensionen erhältlich:

analytisch 150 mm × 4,1 mm und präparativ 305 mm × 7 mm sowie

als Harz in 5-, 20- oder 10-ml-Packungen.

Bitte verlangen Sie unsere ausführliche Broschüre.

Leserdienst 27

Proteo 120 – Vollautomatischer und sekundenschneller Elektrophorese-Messplatz mit Dateneingabe, Bildschirm und Speicherkassette

Das Proteo 120 ist ein mikroprozessorgesteuertes Gerät, welches neue Massstäbe in der Densitometrie setzt.

Der Densitometer mit Probenwechsler erlaubt die gleichzeitige Auswertung von 1 bis 8 Folien (64 Trennungen).

Das Terminal mit alphanumerischem Keyboard, Rechner, Drucker, Bildschirm und Speicherkassette erlaubt alle Dateneingaben. Die Kurven und Resultate sind auf dem Bildschirm kontrollierbar.

In der Routine ermöglicht das Proteo 120 schnell, einfach und präzise die sequentielle Auswertung der Trennungen. In wenigen Minuten sind Hunderte von fertigen Protokollbögen mit Duplikat gedruckt.

In der Forschung bewirkt das Proteo 120 eine neue und unerwartete Arbeitserleichterung wegen der Möglichkeit die Kurven und die Resultate vor dem Ausdruck zu kontrollieren und evtl. zu ändern. Mit dem magnetischen Gedächtnis lassen sich bis zu 800 Resultate in einer normalen Videokassette speichern.

Leserdienst 28

Korvex-TOF® Schrumpfschläuche

Korvex-TOF® ist ein neuer, einzigartiger Doppelmantel-Schrumpfschlauch, bestehend aus einem äusseren Mantel von heiss-schrumpfbarem Teflon®-PTFE und einer Innenschicht von schmelzbarem Teflon®-FEP. Er bietet einen absoluten Schutz gegen Umwelteinflüsse wie chemisch korrosive Umgebung, Feuchtigkeit, elektrische Spannungen etc.

Korvex-TOF® Schrumpfschläuche werden in der Praxis als Schutzhülle für Stecker- und Kabelanschlüsse, bei Splessungen und an anderen kritischen Stellen eingesetzt.

Bei der Montage wird der Schrumpfschlauch auf + 327°C erwärmt, wobei die PTFE-Hülle schrumpft und die aufge-

schmolzene FEP-Innenschicht den umhüllten Teil luftdicht umschliesst.

Der Korvex-TOF® Schrumpfschlauch widersteht einer Betriebstemperatur von + 205°C und wird von Chemikalien, Lösungsmitteln und Witterungseinflüssen nicht angegriffen. Er hat keine Feuchtigkeitsabsorption und ist unbrennbar. Flexibilität und Stärke des Schrumpfschlauches garantieren eine hohe Lebensdauer. Die ausgezeichneten elektrischen Eigenschaften bleiben selbst unter erschwertem Einsatz erhalten.

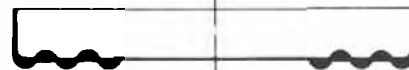
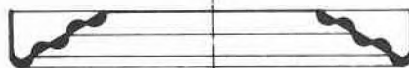
Korvex-TOF® ist in zwei Wandstärken erhältlich. Die Standardausführung verfügt über eine dickwandige FEP-Schmelzschicht, welche sich zur Umhüllung von Kabelbündeln oder rauhfächigen Teilen eignet, währenddem die Leichtwandausführung für die Umschliessung von Teilen mit glatter Oberfläche bestimmt ist.

Eine detaillierte Broschüre über Korvex®-Schrumpfschläuche wird kostenlos abgegeben.

Leserdienst 29

Poly-O-Ring aus PTFE

Tatsächlich, sowas gibt's. Und die besondere Form ist die Antwort auf das Fliessverhalten von PTFE. Ein gewöhnlicher O-Ring aus PTFE weicht aus und liegt am Ende seiner Tage, wenn immer schön nachgezogen worden ist, als Flachdichtung vor. Dem Poly-O-Ring liegt die Flachdichtung zugrunde. Er besteht aus aneinandergereihten und durch ein Häutchen verbundenen Halb-O-Ringen, welche dank der geringen Dicke beim ersten Anziehen zur Flachdichtung deformiert werden. Die hohe Flächenpressung auf den O-Ring-Kuppen bewirkt eine einwandfreie Abdichtung. Nachziehen erübrigt sich, wenn keine extremen Temperaturwechsel (mehr als 200 Grad C) auftreten.



Der Poly-O-Ring mit Kragen eignet sich vor allem für die Abdichtung von Glasrohrleitungen nach DIN/ISO 3587. Er ermöglicht wesentliche Einsparungen: Kein Nachziehen, weniger Kompensatoren, leichtere Reinigung und Sterilisation.

Leserdienst 30

HPLC-Dreikolbenpumpe mit erweitertem Einsatzbereich

Die Serie 8800 HPLC-Pumpe von Du Pont ermöglicht den schonenden Betrieb, der für

die Lebensdauer der Säule vorteilhaft ist. Die Pumpe kann vorerst für einen isokratischen HPLC-Arbeitsplatz eingesetzt werden. Ein späterer Ausbau zum Gradientensystem (bis zu vier Lösungsmittel) oder auch zu einem präparativen LC-System kann auf einfachste Weise erfolgen. Die für den präparativen Betrieb erforderlichen Hochleistungssäulen werden wie die analytischen Du Pont Zorbax-Säulen mit Testbericht und garantierter Trennleistung geliefert.

Leserdienst 31

Neues energiedispersives Röntgenspektrometer PV 9500 von Philips

Philips bringt ein neues energiedispersives Röntgenspektrometer auf den Markt, das speziell entwickelt wurde, um den Ansprüchen von Laboratorien, die verschiedenartige Analysen auf rationelle Art zu bewältigen haben, zu genügen. Kreiszyllindrische Proben bis zu 51 mm Durchmesser und Flüssigkeiten werden in den bewährten Philips-Probenhaltern analysiert. Grössere, unregelmässig geformte Proben bis zu 10 cm Höhe und 10 cm Durchmesser können, dank einem sehr grossen Probenraum, direkt untersucht werden. Die Messungen sind in Luft oder unter Vakuum möglich. Das Spektrometer PV 9500 ist ein vielseitiges und kompaktes Analysensystem, welches durch seine Leistungen überzeugt und doch in jedem Labor leicht installiert werden kann. Daten Ein- und Ausgänge, Bildschirm und Vielkanalanalysator sind auf unkonventionelle Weise mit dem Computer verknüpft. Ein zweifacher Datenkanal ermöglicht dabei die direkte Kommunikation zwischen Analysator und Computer. Die Datenakquisition erfolgt parallel zur Analysatorsteuerung und vom gleichen Tastenfeld aus. Dadurch ist die Daten-



verarbeitung aussergewöhnlich schnell und leistungsfähig.

12 Drucktasten mit Wechselfunktionen ermöglichen auch nichtspezialisiertem Personal die korrekte Bedienung der Geräte. Durchläuft der Benutzer die verschiedenen Stufen einer Analyse von der Eingabe der Messparameter bis zur Spektrenauswertung, so aktiviert der Computer jedes Mal einige oder alle Funktionstasten. Die entsprechende Beschriftung leuchtet dann auf. Dieses übersichtliche Verfahren erübrigt die Kenntnis eines komplizierten Befehlsatzes. Fehleingaben werden vermieden und dadurch der Messvorgang stark vereinfacht.

Alle grafischen oder alphanumerischen Ergebnisse erscheinen auf dem Bildschirm. Die deutliche Beschriftung und Echtzeitangabe sowie die logische Farbkennzeichnung erleichtern die Auswertung der Resultate wesentlich. Gespeicherte Spektren oder Zwischenresultate können auf dem Bildschirm vorerst beurteilt und eventuell weiterverarbeitet werden, bevor ein Messprotokoll ausgedruckt wird.

Nur das PV 9500-Spektrometer besitzt die benutzerfreundliche 'dynastatische Bildschirmanzeige'.

Der 28 k 16 bit Computer arbeitet unter dem RT11 Betriebssystem und ist in BASIC frei programmierbar. Ein Floppy-Disk-Massenspeicher mit Doppellaufwerk enthält die Analysensoftware und dient als Zwischenspeicher für Messresultate oder zur Entwicklung eigener Programme.

Das mitgelieferte Software-Paket 'X Ray 95' enthält umfangreiche Programme für qualitative und quantitative Analysen. Es sind dies Hilfsprogramme für die Identifikation und Bezeichnung unbekannter Signale, Generation von Linienmarken, Untergrundsubtraktion, Spektrenverarbeitung, 'Escapepeak'-Korrektur, etc. sowie die eigentlichen Analysenprogramme. Diese vereinen die Vorteile der klassischen Regressionsmethoden mit der Flexibilität der modernen Fundamentalparameter-Methode, dem 'ZAF Comprehensive' Programm, welches Atom- oder Gewichtsprozente sogar ohne Eichproben bestimmen kann. PPD

Leserdienst 32

Micronic Countdown – Die praktische und rationell arbeitende Zähl- und Abfüllmaschine für Tabletten, Dragées und Kapseln

Die Konstrukteure der Micronic Countdown achteten besonders auf folgende Merkmale dieses kompakten und handlichen Schweizer Qualitätsproduktes: Eignung besonders für kleinere Auflagen (bis 999 Stück pro Verpackung); Vermeidung von möglichen Fehlern durch das Bedienungspersonal; einfache und einwandfreie Reinigung; rasche Umstellung auf verschiedene Tablettengrößen (bis zu einem Durchmesser von 13 mm).



Das Zählgut gelangt über einen Vorrats-trichter in einen Wendelförderer, wird dann von einer Lichtschranke erfasst und fällt in den gewünschten Behälter. Das Gerät wird mit dem Fuss bedient und besitzt einen Anschluss für eine automatische Zu- und Wegführung der einzelnen Behälter.

Die Micronic Countdown ist neu im Verkaufsprogramm der Firma Hans Rahn & Co., Zürich.

Leserdienst 33

Leistungsermittlung mit Multipliziereinheit

Die Multipliziereinheit MZ 3558 A wird bevorzugt zur Leistungsermittlung mit HBM-Drehmomentmesswellen eingesetzt. Hierbei arbeitet die MZ 3558 A als Vier-Quadranten-Multiplizierer. Die sich aus den Messsignalen für Drehmoment und Drehzahl in den entsprechenden Umsetzeinheiten ergebenden Spannungen sowie ein Übertragungsbeiwert werden in der MZ 3558 A miteinander multipliziert. Das Produkt steht als Mass für die Leistung in Form einer Spannung von $-10V...+10V$ am Ausgang zur Verfügung. Es besteht die Möglichkeit, die Leistung auch direkt in kW anzuzeigen. An den beiden Eingängen der MZ 3558 A können Gleichspannungen bis $\pm 10V$ und Wechselspannungen bis 10V (Spitzenwert) anliegen.

Ausser als Multipliziereinheit lässt sich die MZ 3558 A auch als Zwei-Quadranten-



Das Bild zeigt die Multipliziereinheit MZ 3558 A als herausgezogenen Teileinschub in der Gerätekombination mit den Umsetzeinheiten Drehmoment und Drehzahl.

Dividierer verwenden. Das Ausgangssignal stellt hierbei den Wert der ins Verhältnis gesetzten Eingangssignale dar.

Das Gerät ist als $\frac{1}{8}$ -Teileinschub für das Gerätesystem 3000 konzipiert. Die Multipliziereinheit MZ 3558 A zeichnet sich durch die hohe Genauigkeitsklasse von 0,1 und durch gute Langzeitstabilität aus.

Leserdienst 34

Neue Vertretungen

Neue Vertretung bei Kontron

Kontron AG Analytik erweitert ab sofort ihr Angebot an Geräten für das klinisch-chemische Labor und übernimmt die Generalvertretung für Elvi in der Schweiz.

Die Elvi, eine der führenden italienischen Unternehmen auf dem Gebiet der klinischen Chemie, stellt Geräte her für die Protein-Elektrophorese (Densitometer, Power Supply, Trägermaterialien und Reagenzien), für die Koagulation (automatische und manuelle Geräte) und für die Elektrolytbestimmung (Flammenphotometer).

Dank den strengen Anforderungen in der Fabrikation, entsprechen die Geräte von Elvi den hohen Qualitätsanforderungen die der Schweizer Kunde an Präzisionsinstrumente stellt.

Leserdienst 35

Neue Generalvertretung

Brechbühler AG, Schlieren, hat die Vertretung der Firma Micromedic Systems, USA, übernommen. Das ausgereifte Geräteprogramm umfasst verschiedene, vollautomatische Gammazähler mit zwei bis vier simultan arbeitenden Detektoren. Als Auswertesystem kann die On-Line Datenreduktion mit diversen Rechenprogrammen oder die Teletype-Lochstreifenstanzer-Version angeboten werden. Verschiedene, auf die Gammazähler abgestimmte Pipettierstationen für ein breites Einsatzgebiet und ein komplettes vollautomatisches Radioassay-System runden das Sortiment ab.

Leserdienst 36

Neue Firmenschriften

Hoechst-Wachse auf einen Blick

Welches Wachs für welche Anwendungen besonders geeignet ist, wird in einem neuen dreisprachigen Übersichts- und Datenblatt der Hoechst AG in tabellarischer Form dargestellt. Es enthält Angaben in Deutsch, Englisch und Französisch über Hart- und Weichwachse, die von Hoechst seit mehr als einem halben Jahrhundert auf Basis von Rohmontanwachs hergestellt werden, sowie über Polyethylenwachse und Wachse auf anderer Basis. Für 47 verschiedene Typen werden Tropfpunkt, Säurezahl, Verseifungszahl, Dichte, Farbe und die hauptsächlichsten Anwendungsgebiete angegeben. Ferner sind die möglichen Lieferformen als Blöcke, Schuppen, Granulat, Feinkorn oder Mikropulver ersichtlich.

Interessenten erhalten das neue 12seitige Übersichts- und Datenblatt Hoechst-Wachse mit: **Leserdienst 37**

Neue Zubehörkataloge für UV-VIS und AA

Die Varian AG bietet den Benutzern ihrer UV-VIS und AA-Spektrophotometer zwei neue Kataloge an, die eine grosse Anzahl von Zubehör, Ersatzteilen und Peripheriegeräten enthalten.

Der Zubehörkatalog für AA umfasst 28 Seiten mit allen erhältlichen Zubehör- und Ersatzteilen sowie mit den von Varian erarbeiteten audiovisuellen Trainingshilfen. Der Katalog wird mit vielen wertvollen Tips für die Praxis ergänzt. Der Zubehörkatalog für UV-VIS umfasst 12 Seiten mit Zubehör für die Techtron UV-VIS Spek-

trophotometer DMS 90, DMS 80, 634/635 und SuperScan.

Beide Kataloge sind reich illustriert und übersichtlich gestaltet, so dass der Anwender sich sofort mühelos darin zurechtfindet. Die Bestellinformationen befinden sich immer gleich neben dem entsprechenden Artikel.

Gratisexemplare der beiden Kataloge sind erhältlich mit: **Leserdienst 38**

Die Analyse von Nukleinsäuren und deren Bestandteilen mittels Hochleistungs-Flüssigchromatographie

Die Varian AG hat kürzlich eine Publikation herausgegeben, in der die Anwendung von Hochleistungs-Flüssigchromatographie zur Trennung von Nukleinsäuren und de-

ren Bestandteilen beschrieben ist. In diesem praktischen, auf die Bedürfnisse des Laboratoriums ausgerichteten Handbuch wird der Leser in die HPLC-Techniken eingeführt, wie sie zur Trennung von Nukleinsäuren und deren Bestandteilen eingesetzt werden.

In übersichtlicher Darstellung sind die verschiedenen Geräte mit Zubehör beschrieben. Im weiteren werden behandelt die Identifikation und Mengenbestimmung der einzelnen Komponenten einer Probe sowie Säulen und mobile Phasen in der Chromatographie von verschiedenen Klassen von Nukleinsäuren und deren Bestandteilen. Im Anhang findet der Leser eine ausführliche Bibliographie.

Sie erhalten dieses Buch gegen eine bescheidene Schutzgebühr bei Varian AG, Steinhäuserstrasse, CH-6300 Zug/Schweiz oder mit **Leserdienst 39**

Berichte, Informationen

Deutschlands Aufbruch ins Industriezeitalter 125 Jahre Verein Deutscher Ingenieure

Als nach den Befreiungskriegen die erste Welle der Industrialisierung Deutschland erfasste, war es noch nicht sicher, ob dieses in eine Vielzahl von Ländern gegliederte Gebilde jemals den Anschluss an die damals führenden Industrienationen England und Frankreich finden konnte. Zu gross schien dort der Vorsprung an technischem Know-how, zu gross waren bereits die Produktionsraten. Technologien mussten importiert werden. So wie nach dem Zweiten Weltkrieg die Japaner beinahe aus dem Nichts heraus zu der drittgrössten Industrienation aufstiegen, ebenso geschah es damals in Deutschland. Waren es anfangs noch Kopien, so lernten Techniker und Ingenieure rasch Verbesserungen und Neukonstruktionen zu entwickeln. Als hinderlich erwies sich jedoch der mangelnde Erfahrungsaustausch zwischen deutschen Ingenieuren, da eine geeignete Plattform fehlte. Vor diesem Hintergrund gründeten ehemalige Mitglieder der studentischen Verbindung die «Hütte» des königlichen Gewerbeinstituts in Berlin am 12. Mai 1856 den *Verein Deutscher Ingenieure*, um «ein inniges Zusammenwirken der geistigen Kräfte deutscher Technik zur gegenseitigen Anregung und zur Fortbildung im Interesse der gesamten Industrie Deutschlands» ins Leben zu rufen.

Die bescheidenen Anfänge in Alexisbad gerieten innerhalb weniger Jahre zum grossen Wurf, regionale Verbände (Bezirksvereine) wurden in rascher Folge gegründet, der technisch-wissenschaftliche Erfahrungsaustausch in Gang gebracht und erste

berufspolitische Forderungskataloge erarbeitet. Das Letztere war besonders wichtig, denn in Deutschland gab es damals noch keine geregelte oder gar einheitliche Ausbildung für Ingenieure, ganz zu schweigen von polytechnischen Hochschulen, wie sie z. B. in England bis ins 17. Jahrhundert zurückreichen. Darüber hinaus galt es, ein Berufsbild zu formen, das sich mit denen traditioneller akademischer Berufe messen konnte. Dieses Ziel war weitgehend erreicht, als 1899 den mittlerweile auf Betreiben des VDI eingerichteten Technischen Hochschulen das Promotionsrecht verliehen und der Grad eines Dipl.-Ing. eingeführt wurde. Auch die technisch-wissenschaftliche Gemeinschaftsarbeit zeigte rasch Erfolge, indem der VDI Probleme der «technischen Sicherheit», des «Erfinderschutzes» und der «Normung» aufgriff. Sie führten später zur Gründung des Dampfkesselüberwachungsvereins (1866) – heute TÜV, des Normenausschusses der Deutschen Industrie (1917) – heute DIN, und zur Verabschiedung des ersten deutschen Patentgesetzes (1877). Ausschüsse, die vom VDI selbst oder in Zusammenarbeit mit anderen Verbänden getragen wurden, entwickelten sich zu selbständigen Vereinigungen: so etwa die Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, die Deutsche Gesellschaft für Bauingenieurwesen, der Deutsche Verband für Materialprüfung und der Ausschuss für wirtschaftliche Fertigung u. v. a. m.

Daneben erarbeitet der VDI Richtlinien, die immer mehr den eigenständigen Charakter von «Regeln der Technik, die der Fachwelt als richtungsweisende Arbeitsunterlagen und der Entscheidungshilfe dienen» annehmen. Derzeit sind rund 1200 VDI-Richtlinien gültig.

Moderne Begriffe wie «Umweltschutz» sind für den VDI fast eine «alte» Angelegenheit. Bereits 1889 begann er sich mit

Fragen der Rauchbelästigung zu befassen und nach dem Ersten Weltkrieg mit Arbeiten auf den Gebieten der Luftreinhaltung und der Lärmbekämpfung. Gerade darauf muss heute hingewiesen werden, da die gegenwärtige Diskussion manchmal den Anschein vermittelt, als hätten technische Fachleute in der Vergangenheit dieser Problematik kaum Aufmerksamkeit gewidmet. Nicht Politiker oder aktive Bürger haben den «Umweltschutz» erfunden, sondern diejenigen, die sich auch mit technischen Weiterentwicklungen befassen. Trotzdem aber: der VDI begrüsst auf diesem Gebiet die Arbeit engagierter Bürger, da sich heute in unserer hochtechnisierten Welt keiner mehr der Technik entziehen kann und eine Sicherung der Lebensqualität, die nur durch die Technik zustande kam, allein durch das Zusammenwirken aller sinnvoll weiterzuentwickeln ist.

Die technisch-wissenschaftliche Gemeinschaftsarbeit des VDI wird heute von 13 VDI-Gesellschaften der verschiedensten technischen Fachrichtungen sowie den zwei VDI-Kommissionen Reinhaltung der Luft und Lärminderung getragen. Dem Informationsaustausch und der Vermittlung technischen Wissens dienen jährlich rund 80 Tagungen und etwa 220 Weiterbildungsveranstaltungen. Die Veröffentlichungen des VDI-Verlags decken den weiten Bereich technischen und berufspolitischen Wissens ab. Der berufspolitischen Arbeit widmet sich die VDI-Hauptgruppe «Der Ingenieur in Beruf und Gesellschaft» mit sechs Bereichen, die das Feld der Berufs- und Standesfragen, der Aus- und Weiterbildung, der technikbezogenen Gesellschaftsprobleme, der Technikbewertung im sozioökonomischen System, der Technikgeschichte und Rechtsfragen abdeckt.

Diesen vielseitigen Aktivitäten des Vereins Deutscher Ingenieure ist es zu verdanken,

dass sich 1981 75000 Ingenieure – das ist ein Viertel aller deutschen Ingenieure – mit dessen Arbeit identifizieren und zu seinen Mitgliedern zählen und der VDI damit zum grössten kontinentalen Ingenieurverband Westeuropas wurde. Seine Aufgabe in den

nächsten Jahren wird es sein, für die Ingenieure aus deren beruflicher Tätigkeit heraus deren Vorstellungen und berechnete Forderungen gegenüber der Gesellschaft, der Wirtschaft und dem Staat zu artikulieren.

Allen Ingenieuren sollte es eine gemeinsame Aufgabe sein, die Lebensmöglichkeiten der Menschen durch Entwicklung und sinnvolle Anwendung technischer Mittel zu verbessern. Diese Herausforderung hat der VDI erkannt und angenommen.

Chemie-Wirtschaft

Die Schweizer Chemie im Jahre 1980

Oft wird die Meinung vertreten, die chemische Industrie sei sehr stark im Raume Basel konzentriert und existiere deshalb in der übrigen Schweiz kaum. Diese Ansicht wird jedoch durch die jährlich vom Bundesamt für Statistik durchgeführte Erhebung bei den industriellen Betrieben (Industriestatistik) korrigiert. Gemäss ihren Resultaten hat die chemische Industrie in Wirklichkeit eine nationale Bedeutung und ist praktisch in allen Landesteilen vertreten.

Chemische Industrie: Im Raume Basel, aber auch auf die ganze Schweiz verteilt

Unbestreitbar spielt Basel – insbesondere wegen der multinationalen Tätigkeit seiner weltweit bekannten Firmen – eine Hauptrolle, aber keineswegs eine Exklusivrolle; lediglich drei Kantone – nämlich Appenzell Innerrhoden, Jura und Obwalden – haben keine chemische Industrie auf ihrem Gebiet aufzuweisen. Basel-Stadt zählt 7 Betriebe, in welchen 24676 Personen beschäftigt sind (das sind 39,1% des schweizerischen Chemiepersonals); Baselland zählt 35 Betriebe (6202 Personen, 9,8% des Chemiepersonals); die übrigen 315 Betriebe der chemischen Industrie mit 32211 Arbeitern und Angestellten verteilen sich auf die anderen Kantone. Die wichtigsten sind der Kanton Aargau (9,6% des Chemiepersonals), das Wallis (8,6%), Zürich (7,8%), Bern (5,5%), Genf (4,5%), St.Gallen (2,1%), Waadt (2,0%), Freiburg (1,7%) sowie Graubünden (1,7%).

Vielfalt in der Grösse

Die für die Schweiz, wo die Grossunternehmen eher Ausnahme sind, – nur 58 von 8818 Industriebetrieben beschäftigten mehr als 1000 Personen (davon sind 9 Chemieunternehmen) – charakteristische Mannigfaltigkeit widerspiegelt sich in folgender Tatsache: Während 39027 Personen (61,9% des Chemiepersonals) in 15 in der Statistik als «gross» bezeichneten Chemieunternehmen mit über 500 Beschäftigten tätig sind, zählt man eine Mehrheit von kleineren und mittleren Betrieben, nämlich 199 mit weniger als 50 und 143 mit 50 bis 500 Angestellten und Arbeitern.

Eckpfeiler des Wohlstandes

Gemessen an der Zahl der Unternehmen und des beschäftigten Personals ist die schweizerische chemische Industrie nur von mittlerer Bedeutung. Ihr Produktionsvolu-

men und der Umfang ihrer Exporte stemmen sie jedoch zu einem Grundpfeiler des schweizerischen Wohlstandes. Diese Tatsache lässt sich auch in Zahlen (alle Daten für 1980) ausdrücken: Die schweizerische chemische Industrie

- zählt 357 Betriebe, das sind 4,0% der Industrieunternehmen;
- beschäftigt 63089 Mitarbeiter, das sind rund 2,3% der aktiven Bevölkerung oder 9,1% des Industriepersonals;
- hat im Jahre 1980 Produkte im Wert von 9,5 Mrd. Fr. exportiert, das sind 19,1% der gesamtschweizerischen Ausfuhr;
- hat im Jahre 1980 Waren im Werte von 6,3 Mrd. Fr. importiert und damit mit einem Aktiv-Saldo ihrer Handelsbilanz der nationalen Volkswirtschaft 3,2 Mrd. Fr. zugeführt.

Die Bedeutung dieses Industriezweiges wird noch deutlicher, wenn man sich vor Augen hält, dass die Exporttätigkeit eine wichtige Grundlage der schweizerischen Volkswirtschaft ist. Aus diesem Grunde ist es auch interessant, die Verteilung der Chemie-Exporte im Jahre 1980 auf die einzelnen Kontinente zu betrachten:

Exporte Chemie 1980

Kontinent	Mio. Fr.	%
Europa	5993,8	63,4
Afrika	617,0	6,5
Asien	1408,3	14,9
Amerika	1328,5	14,0
Ozeanien und Australien	111,6	1,2
Ganze Welt	9459,2	100,0

Schweizer Anteil am westeuropäischen Chemie-Umsatz: 2,8%

Gemäss CEFIC-Jahresbericht (Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique) wurde 1980 der Umsatzanteil der schweizerischen chemischen Industrie an der gesamten Umsatzleistung der Chemieunternehmen Westeuropas auf 2,8% geschätzt (Vorjahr 3,0%). Der Rückgang ist vor allem bedingt durch die divergierenden Einflüsse der Wechselkurse sowie die inflatorische Entwicklung der Chemie-Umsätze in einigen europäischen Ländern. In absoluten Zahlen und in laufenden Dollars aus-

gedrückt, stieg der Umsatz der Schweizer Chemie von 6609 Mrd. auf 6822 Mrd. \$, was einer Zunahme um 3,2% gegenüber dem Vorjahr entspricht. In Schweizer Franken ausgedrückt, betrug die Zunahme 3,9%. Diese Daten berücksichtigen die von der Schweiz aus und in der Schweiz getätigten Umsätze.

Die europäischen Gesamtumsätze der chemischen Industrie stiegen 1980 vorab wechsellkurs- und inflationsbedingt um 11,8% auf 239,7 Mrd. \$ (Vorjahr 214,4 Mrd. \$). Vergleicht man damit die Umsatzzahlen der Vereinigten Staaten (1980: 161,4 Mrd. \$) und Japans (1980: 75,2 Mrd. \$) mit denjenigen Westeuropas, so stellt man fest, dass die beiden Länder alleine rund 67% bzw. 31% des westeuropäischen Chemieumsatzes erzielen. IC

Industriestatistik 1980: Die chemische Industrie der Schweiz hat 357 Betriebe und 63100 Beschäftigte

Die vom Bundesamt für Statistik erhobene Industriestatistik stützt sich auf die jährlich durchgeführte Erhebung, die sämtliche den besonderen Vorschriften des Arbeitsgesetzes unterstellten industriellen Betriebe umfasst. Diese Untersuchung hat ergeben, dass 1980 in 8818 Betrieben total 691761 Arbeitskräfte beschäftigt waren. Gegenüber den im Jahre 1979 ermittelten Resultaten ist eine Zunahme von 13582 Arbeitskräften (+2,0%) und ein Rückgang von 126 Betrieben (-1,4%) zu verzeichnen.

Die chemische Industrie zählte 357 Betriebe, d.h. 4,0% der gesamten Industriebetriebe und 63089 Beschäftigte, was 9,1% des Beschäftigtentotals in der Industrie entspricht. Von den 63089 Beschäftigten waren 46750 oder 74,1% Männer und 16339 oder 25,9% Frauen; 45646 Beschäftigte oder 72,4% waren Schweizer, 17443 oder 27,6% waren Ausländer.

Ordnet man die chemische Industrie, die nach der Maschinen- und Metallindustrie mit 3087 Betrieben (35,0%) und 329696 Beschäftigten (47,7%) den zweitwichtigsten Industriezweig der Schweiz darstellt, nach Betriebsgrösse, so hatten 1980 12 Betriebe 1 bis 5 Beschäftigte, 15 6 bis 9 Beschäftigte, 63 10 bis 19 Beschäftigte und 109

10 bis 49 Beschäftigte, 71 Betriebe hatten 50 bis 99 Beschäftigte, 43 100 bis 199, 29 200 bis 499, 6 500 bis 999 und nur 9 über 1000 Beschäftigte. IC

BASF senkt Dividende

BASF-Vorstandsvorsitzender Dr. *Matthias Seefelder* beschwichigte das mässige Ergebnis des Ludwigshafener Unternehmens damit, dass «1980 für die BASF kein schlechtes, aber ein ungewöhnliches Geschäftsjahr» war. Die gesamte Umsatzsteigerung gehe lediglich auf die unbedingt notwendigen Anpassungen der Verkaufspreise an die gestiegenen Kosten zurück; die abgesetzten Mengen hätten sowohl gruppenweit als auch bei der AG rund 5% unter dem Vorjahr gelegen. Das Unternehmen teilt die Bilanz in Welt, Gruppe und AG. Der Weltumsatz – dazu gehören alle in der Gruppe erfassten 100%igen Gesellschaften – erreichte mit 29,991 (Vorjahr: 28,022) Mrd. DM die 30-Mrd.-Grenze. Die Gruppe – AG und alle Gesellschaften, an denen sie direkt oder indirekt mit mindestens 50% beteiligt ist – erwirtschaftete 27,73 (25,9) Mrd. DM Umsatz = 11%. Interessant erscheint die sehr hohe Investition in Sachanlagen von 1,84 (1,81) Mrd. DM; demgegenüber steht eine etwas verringerte Abschreibungssumme von 1,592 (1,628) Mrd. DM. Die AG wartet mit einer relativ kleinen Zuwachsrate = 1,8% auf 12,491 (12,134) Mrd. DM, also ganze 357 Mio. DM mehr, beträgt der Jahresunterschied, und der Gewinn nach Steuern nahm auf 330 (405) Mio. DM ab. Das erklärt die notwendige Senkung der Dividende von im Vorjahr 8 DM auf diesmal 7 DM. Auch die Investitionen sind in der AG um fast 10% niedriger: 811 gegenüber 887 (1979) Mio. DM, und die Abschreibungssumme verringerte sich auf 782 (804) Mio. DM. Die Mitarbeiterzahl sank um etwa 200 auf 52312, weltweit sind 116518 (117168) Personen beschäftigt. D. de St.

Hoechst-Bilanz im 10-Jahresvergleich

Schon nach der ersten, aber auch nach der zweiten Ölpreisverteuerung betonte Prof. Dr. *Rolf Sammet*, Vorstandsvorsitzender der Hoechst AG, dass die chemische Industrie der BRD weiter eine Wachstumsbranche bleibe. Anlässlich der Bilanzvorlage für 1980 meinte er: «Dieses Jahr war geprägt von Faktoren, die uns einzeln aus den vergangenen Jahren durchaus bekannt sind, deren Kombination sich jedoch kaum mit der Situation in einem der vorhergehenden Jahre vergleichen lässt. Dazu gehören die Erhöhung des Rohölpreises von 349 DM je t frei deutsche Grenze 1979 auf 519 DM Ende 1980. Das war eine Steigerung um 49%, wobei zwischendurch die Preise auch schon höher lagen. Dies hatte den Effekt, dass Heizöl und vor allem unsere Rohstoffe Ethylen, Propylen und Aromaten sich wieder erheblich verteuerten.»

Er nannte als Beispiel die in «European Chemical News» veröffentlichten Ethylenpreise mit 1137 DM je t Ende Dezember 1979 und 1387 DM im Dezember 1980. Das ist eine Zunahme um 22%.

Ein zweites Handicap des vergangenen Jahres waren die Wechselkurse Dollar/DM. Ende 1979 notierte die US-Währung 1,73 DM, schwankte bis in die 2. Hälfte 1980 bis zu 1,80 DM, um mit Jahresende auf 1,96 DM zu steigen. In diesen Tagen notierte man sogar um 2,20 DM herum. Diese Schwankungen erschwerten die Kalkulation enorm, und die sogenannte Dollarerholung schädigte das deutsche Exportgeschäft nicht unbedeutend. Die Erscheinung belastet in gleicher Relation auch die schweizerische chemische Industrie. Die verteuerten Rohölpreise und die währungspolitische Unsicherheit blieben nicht ohne Rückwirkung in der Bundesrepublik und in der ganzen Welt.

Nach dem – zumeist guten – 1. Quartal verlangsamt sich 1980 die Wirtschaftstätigkeit. In den USA sank das Bruttosozialprodukt um 0,1%, in der Bundesrepublik stieg es um 1,8%. Durch zwei vorher genannten Faktoren, aber nicht allein durch sie, nahm die Inflationsrate in der BRD von 4,1 auf 5,5% zu, in den USA um 1,3 auf 13,5%. Der Versuch, die Inflation auch mit einer Politik des knappen Geldes zu bekämpfen, liess den Zinssatz weltweit klettern. Die trotz der mässig zugenommenen Beschäftigtenzahl rapid steigende Arbeitslosigkeit und der nicht gerade bescheidene Lohnanstieg im Berichtsjahr belastete innerhalb der Gesamtwirtschaft auch die chemische Industrie, damit auch die Hoechst AG. Hierzu Prof. Sammet: «Unser Weltgeschäft ist von diesen Faktoren beeinflusst gewesen, und wir können mit dem, was sich nun als Ergebnis im Geschäftsbericht niedergeschlagen hat, insgesamt zufrieden sein.»

Die eingangs erwähnte Meinung, die chemische Industrie sei eine Wachstumsbranche, ist mit einem 10-Jahresvergleich der Hoechst AG eindrucksvoll zu beweisen. 1971 betrug der Weltumsatz 11,95 Mrd. DM, 1980 waren es 29,92 (1979: 27) Mrd. DM. Dasselbe Bild zeigt die AG. 1971 betrug ihr Umsatz 5,78 Mrd. DM, 1980 11,16 (10,7) Mrd. DM. Auch wenn wir die Inflationsrate der letzten 10 Jahre berücksichtigen, entwickelte sich das Geschäft vorteilhaft. Dass es dazwischen Jahre des Rückschlags gab, ist selbstverständlich. Der Durchschnittszuwachs ist jedoch beeindruckend und die fortschreitende Vergrößerung des Auslandsanteils augenfällig. Er lag seit 1971 stets über der 50%-Grenze und machte 1980 mit 20,65 Mrd. DM gut zwei Drittel des Umsatzes aus. Die Investitionen in Sachanlagen bewegten sich stets zwischen 1 und 2 Mrd. DM (1980: 1,92 Mrd. DM). Die Investitionen in Beteiligungen zeigen sich von Jahr zu Jahr sehr unterschiedlich. 1971 noch mit 43 Mio. DM, wurde 1975 die höchste Summe mit

317 Mio. DM erreicht; 1980 waren es 64 Mio. DM. Die Abschreibungen boten ebenfalls eine variable Höhe (immer über 1 Mrd. DM); zusammen mit Finanzanlagen standen sie 1971 bei 1,08, 1980 bei 1,56 Mrd. DM (Hoechst-Welt). Der Gewinn vor Steuern, der die geschäftliche Entwicklung anzeigt, wies 1971 759 Mio. DM aus, erreichte in dem ausserordentlich guten Jahr 1979 1,76 Mrd. DM, 1980 «nur» 1,52 Mrd. DM. Der Gewinn nach Steuern, der sog. Jahresüberschuss, schwankte zwischen 320 (1971) und 650 (1979) Mio. DM; im Berichtsjahr stellte er sich auf 556 Mio. DM. Die Dividende richtet sich natürlich nach Reingewinn und Dotierung der Rücklage; sie variierte zwischen 6 und 9 DM je 50-DM-Aktie. 1971 und 1972 gab es 7,50 DM, 1973 8,50 DM, 1974 wurde die Traumgrenze der Aktionäre mit 9 DM erreicht, 1977 und 1978 sank sie auf 6 DM, und in den letzten beiden Jahren zahlte Hoechst 7 DM. Entsprechend bewegte sich die Dividendensumme zwischen 252 (1971) und 359 Mio. DM (1980), wobei die mehrfachen Kapitalerhöhungen eine Rolle spielten.

Noch etwas zum Forschungsaufwand: Dieser sehr bedeutende Posten ist der einzige in der 10-Jahresübersicht, der eine kontinuierlich steigende Tendenz aufweist sowohl in Hoechst-Welt als auch in der AG. Die aufgewendeten Mittel lagen 1971 bei 537 Mio. DM (Welt) und erhöhten sich auf 1,14 Mrd. DM (1980). Ähnlich in der AG; 1971 = 349 Mio. DM, 1980 = 626 Mio. DM. Die chemische Industrie lebt von ihrer innovativen Forschungs- und Entwicklungsarbeit, die aber auch des höchsten Personalaufwandes bedarf. D. de St.

Bayer mit steigendem Exportanteil

Bayer, Leverkusen, meldete für das 4. Quartal 1980 ein Plus von 12,9% (Vorjahr + 13,6%) und erreichte damit für das volle Jahr 28,825 (26,002) Mrd. DM oder + 10,9% (+ 13,9%). Der Gewinn vor Steuern erhöhte sich um 11,5% auf 1,57 (1,40) Mrd. DM. Er wird erstmals vor Abzug von latenten Steuern auf Konsolidierungsmassnahmen ausgewiesen, das Vorjahr angepasst. Für den Geschäftserfolg spricht der Gewinn nach Steuern, der von 435 auf 730 Mio. DM stieg. Damit nimmt Bayer den ersten Platz ein; ebenfalls mit den Investitionen in Sachanlagen, die 1980 2,66 (2,24) Mrd. DM ausmachten. Mit einem Forschungsaufwand von 1,24 (1,10) Mrd. DM folgt Bayer ganz knapp auf Hoechst (1,3 Mrd. DM), praktisch gleichziehend, wogegen die BASF mit 993 Mio. DM – im Vergleich – sich mit der 3. Stelle begnügen muss.

Die AG kann nur eine relativ bescheidene Umsatzsteigerung vorweisen, von 11,42 (1979) auf 11,82 Mrd. DM = + 3,5%. Das liegt an dem sehr hohen Auslandsgeschäft, das aus der Exportziffer von 7,3 Mrd. DM ersichtlich ist und eine Quote von 62,2% bescherte. Auf das Inland entfielen 4,47

(4,39) Mrd. DM = + 1,9 (+ 7,9)%. Die von 760 auf 894 Mio. DM gekletterten Investitionen in Sachanlagen, in den Beteiligungen von 32 auf 369 Mio. DM, zeugen von einem energischen Erneuerungs- und Rationalisierungsprogramm, das für das Unternehmen bezeichnend ist. Die Forschung wurde im Berichtsjahr mit 712 (638) Mio. DM dotiert, ein Beweis dafür, dass der Schwerpunkt immer noch in Elberfeld liegt. Aber der Gewinn (vor und nach Steuern) weist ein Minus (9,6 bzw. 7,9%) aus; nach Steuern stellte er sich auf 348 (378) Mio. DM. Aus der Gewinnminderung erklärt sich die gleichgebliebene Dividende von 7 DM je Aktie. Die Mitarbeiterzahl nahm um 0,8% auf 63 549 (63 041) zu, der Personalaufwand dagegen um + 7,3% auf 3344 (3116) Mrd. DM.

Als Zeichen der beabsichtigten, noch stärkeren Auslandstätigkeit beantragte der Vorstand von der Hauptversammlung (unter Punkt 5 der Tagesordnung) die «Ermächtigung, bis zum 1. Juli 1986 der Begebung von Optionsanleihen durch ausländische Beteiligungsgesellschaften der Bayer AG von bis zu insgesamt US-Dollar 150 000 000,- mit Garantie der Bayer AG zuzustimmen. Schaffung weiteren bedingten Kapitals bis zu DM 160 000 000,- zur Gewährung von Bezugsrechten an die Inhaber von Optionsscheinen aus diesen Optionsanleihen; entsprechende Änderung von § 3 der Satzung.»

Die augenblickliche Situation umriss Vorstandsvorsitzender Prof. Dr. *Herbert Grünewald*: «Die Weltwirtschaft verharrt in einer rezessiven Phase. Sie ergibt sich aus den Auswirkungen der letzten Ölvertierung, hoher Staatsverschuldung, beträchtlicher Zahlungsbilanzdefizite, nur mühsam reduzierbarer Inflationsraten und einem hohen internationalen Zinsniveau. Die Wachstumschancen werden derzeit kritischer beurteilt, die Prognosen nach unten revidiert. Staat, Wirtschaft und private Verbraucher müssen sparen. Die deutsche Wirtschaft kann sich diesem allgemeinen Trend nicht entziehen.» *D. de St.*

Mit kleinen Schritten zum grossen Erfolg

Rütgerswerke AG, Frankfurt/M., ist – und war – immer ein Sonderfall in der chemischen Industrie dank ihrer Spezialstellung mit Teer- und Kohlechemie-Programm. Unter der Führung des Vorstandsvorsitzenden Prof. *Heinz-Gerhard Franck* haben sogar Bilanzpressekonferenzen eine von anderen Firmen abweichende Form und Atmosphäre. Auch diesmal begann Prof. Franck seinen Bericht unkonventionell mit der Dividendenpolitik: «Der Hauptversammlung wird vorgeschlagen, eine gegenüber dem Vorjahr von 8 auf 8,50 DM (17%) erhöhte Dividende je 50-DM-Aktie auszuschütten. Hierauf erhalten die Aktionäre eine Steuergutschrift von 4,78 DM, das heisst, einen Gesamtbetrag von 13,28 DM

(26,56%). Der Vorschlag trägt unserem wiederholt vorgetragenen Standpunkt Rechnung, aus dem erwirtschafteten Ergebnis den Aktionären eine angemessene Ausschüttung zur Verfügung zu stellen und gleichzeitig die Rücklagen hinreichend zu dotieren. Dementsprechend werden aus dem Konzernergebnis (33,3 gegenüber 31,8 Mio. DM im Vorjahr) insgesamt 18,1 nach 16 Mio. DM in die Rücklage eingestellt.» Der Konzernumsatz erreichte 1980 2,314 Mrd. DM. Er übertraf das Vorjahr um 14% (1979: 2035 Mrd. DM). Ein charakteristisches Kennzeichen des Berichtsjahres war die unterschiedliche wirtschaftliche Entwicklung bei Rütgers. In der ersten Jahreshälfte betrug die Steigerungsrate noch 30% – wie für das gesamte Jahr 1979 – jedoch brachte das volle Jahr 1980 nur 14% Plus. Alle Arbeitsgebiete, Grundstoffchemie, Kunststoffe, Baustoffe und Bauausführungen trugen, wenn auch unterschiedlich, zu der Verbesserung bei, Grundstoffchemie und Kunststoffe zusammengefasst kamen auf 16%. Der Gruppenumsatz (Konzernumsatz + anteilige Umsätze der wichtigsten Beteiligungsgesellschaften) übertraf mit 2,842 Mrd. DM den des Vorjahres um 12%. Für eine zusammenfassende Beurteilung sollen einige Kennzahlen hinzugefügt werden (im Vergleich zu 1979): Investitionen 134 (104) Mio. DM = + 28%; Mitarbeiter im Jahresdurchschnitt 12 167 (11 809) = + 3%; Cash flow 176 (164) Mio. DM. Das Auslandsgeschäft (Export der inländischen Gesellschaften, Umsatz der ausländischen Konzerngesellschaften und Um-

satz- bzw. Ertragsanteile aus den im Ausland abgewickelten Bauaufträgen) brachte mit einer Erholung von 22% ein noch stärkeres Wachstum als im Konzern; der Anteil am Konzernumsatz stieg auf 27% (25%). Massgebend waren die erneute Exportverbesserung der Grundstoffchemie sowie die erfreuliche Umsatzentwicklung bei den ausländischen Konzerngesellschaften. Der Auslandsanteil der Sparte Grundstoffchemie erhöhte sich auf 45% (43%). In der Sparte Kunststoffe stieg das Auslandsgeschäft von 19 auf 20%.

Im März d.J. nahm in den USA nach Abschluss der ersten Ausbaustufe das neue Werk in Augusta/Georgia die Produktion auf; in der Nähe von Detroit wurde eine kleine Werkzeugfabrik zur Herstellung von Press- und Giessformen für die Fertigung von Kunststoff-Formteilen (Kraftfahrzeugbau) erworben. Zu den Ausbauvorhaben der Arbeitsgebiete gehört ebenfalls der Pharmabereich der belgischen Tochter Sopar. Im Inland ist ein weiteres Werk für die Kunststoffverarbeitung (Produktion von Formteilen) in Bau (Braunschweig), das im Laufe dieses Jahres in Betrieb gehen soll, und durch die Übernahme einer kleinen Gesellschaft in Süddeutschland wird das Caramba-Programm vergrößert. Insgesamt überstand Rütgers die kritischen Jahre der Rezession sehr gut, das Jahr 1980 eingeschlossen. Sofern dem Unternehmen der Strassenbaubereich nicht den befürchteten Kummer bereitet, dürfte es auch im laufenden Jahr zu einem befriedigenden Schluss kommen. *D. de St.*

Sandoz im ersten Halbjahr 1981

Der Konzernumsatz belief sich im ersten Halbjahr 1981 auf 3,0 Mrd. Franken. Die Verkäufe erhöhten sich gegenüber dem Vorjahr um 20%. In lokalen Währungen konnten die Umsätze um 15% gesteigert werden. Der Umsatzanstieg enthält die erstmals erfassten Umsätze der Ende 1980 erworbenen Saatgutfirma Zaadunie B.V. und des im laufenden Jahr erworbenen Pharmageschäftes Ex-Lax. Die Abschwächung des Schweizer Frankens gegenüber der Vorjahresperiode verstärkte die Umsatzausweitung.

Die regional stark unterschiedliche Verkaufsentwicklung des Farbendepartementes litt, gesamthaft gesehen, weiterhin unter der seit Mitte 1980 andauernden schwachen

Nachfrage. Pharma verzeichnete in den meisten Absatzgebieten weitere Fortschritte. Nach der ausserordentlich hohen Zuwachsrate im Vorjahr, ergab sich für Agro nur eine bescheidene Umsatzzunahme. Saatgut und Ernährung erzielten ein erfreuliches Umsatzwachstum.

Die Ertragslage des Konzerns war für das 1. Halbjahr befriedigend; die Währungsverhältnisse haben das Ergebnis positiv beeinflusst.

Der Stammhaus-Umsatz der Berichtsperiode hielt sich im Rahmen des Vorjahres. Der teuerungsbedingte Kostenauftrieb konnte nicht auf die Verkaufspreise überwälzt werden. Der Konkurrenzdruck im allgemeinen und die Pharma-Preiskontrolle in diversen Ländern verhinderten Verkaufspreisanpassungen durch das Stammhaus.

Die einzelnen Departemente zeigen folgende Verkaufsentwicklung:

	1. Semester 1980 Mio. Fr.	1. Semester 1981 Mio. Fr.	Veränderung %
Farben	651	704	+ 8
Pharma	1148	1379	+ 20
Agro	205	208	+ 1
Saatgut	259	416	+ 61
Ernährung	254	312	+ 23
Total	2517	3019	+ 20

Forschung, Wissenschaft

Diagnostica: Probleme aus der Sicht des Chemikers *

R. O. Studer
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, CH-4002 Basel

Abstract

Diagnostics: Problems from the chemist's view point

Many diseases lead to qualitative and/or quantitative alterations of metabolic products in body fluids. Their determinations serve as additional tools for the physician to establish the diagnosis of a disease by confirming his clinical impression and as tools to monitor the applied therapy. The development of test systems (Diagnostics) having the appropriate sensitivity and specificity combined with economy is the field in which the chemist is faced with a great variety of challenging problems of multidisciplinary nature. Some of them are discussed using as examples an in vivo pancreatic function test and an in vitro test with potential usefulness for monitoring diabetic patients.

Die Identifizierung eines Krankheitsbildes (Diagnose) durch den Arzt erfolgt in der Regel schrittweise von der Frage nach den Beschwerden (Befragung oder Anamnese) über die direkte Krankenuntersuchung zu ergänzenden Untersuchungen von Körperflüssigkeiten (Blut, Urin, Speichel, Liquor etc.). Auf der so erarbeiteten Diagnose baut sich die Therapie auf, deren Überwachung wiederum zur Bestätigung bzw. Modifikation der Diagnose herangezogen wird. Die Untersuchung von Körperflüssigkeiten mit dem Ziel, einen besseren Einblick in den Stoffwechsel des gesunden und kranken Organismus zu erhalten, hat zur Erkenntnis geführt, dass die meisten Krankheiten mit qualitativen und quantitativen Veränderungen von Stoffwechselprodukten korrelieren. Die Entwicklung und Bereitstellung adäquater Testsysteme (Diagnostics) zur Erfassung solcher Veränderungen ist das Ziel der diagnostischen Forschung und stellt damit den Aufgabenbereich des in dieser Richtung arbeitenden Chemikers dar. Solche Tests erlauben dem Arzt, seine Sinne bis auf die molekulare Ebene auszudehnen und damit wesentliche zusätzliche Information für seine Entscheidung zu erhalten.

Zur Entwicklung diagnostischer Tests müssen relevante Substanzen, wie z. B. Enzyme, Hormone, Tumormarker etc., in der Regel aus geeigneten Quellen zuerst isoliert und charakterisiert werden, um anschliessend eine für sie geeignete Nachweismethode entwickeln zu können. Ist

eine solche dann vorhanden, muss je nach Art des Tests und des Indikationsgebietes eine kleinere oder grössere klinische Erprobung durchgeführt werden, um die Signifikanz, den Stellenwert und die praktische Handhabung in der Routine zu evaluieren. Vor einer Markteinführung müssen sich aus den Reihenuntersuchungen ergebende Änderungen vorgenommen sowie die Produktionsbedingungen und die Spezifikationen für die Qualitätskontrollen erarbeitet werden.

Während bereits vor ca. 2000 Jahren in Indien ca. 10 pathologische Harnarten, inklusive die diabetische Form, beschrieben und diagnostisch benutzt wurden, artete die Verwendung von Urin im Mittelalter in den Mystizismus der Harnschau aus. Erst basierend auf den Fortschritten, welche Chemie und Biologie mit dem Beginn des 19. Jahrhunderts erlebten, konnte eine chemische Harnanalyse entwickelt, in die Praxis eingeführt und zu breiter Verwendung gebracht werden. Bei dieser Entwicklung haben Berner Wissenschaftler eine wesentliche Rolle gespielt. Bereits im Dezember 1859 hat der Berner Arzt *Adolf Ziegler*, ein Schüler von *Heller* in Wien, der seinerseits ein Schüler von *Liebig* und *Wöhler* war, vor der Medizinisch-chirurgischen Gesellschaft des Kantons Bern einen Vortrag «über die praktisch verwertbaren Resultate der Harnanalyse» gehalten. Ihm, *Quincke* und insbesondere *Sahli* ist es zu verdanken, dass die Harnanalyse nicht nur verwissenschaftlicht wurde, sondern auch zur Verwendung beim praktischen Arzt gelangte [1, 2]. Mit der seit ca. 1950 beginnenden rapiden Entwicklung von Analysemethoden, die ein Vordringen in den Mikro- und Ultramikromassstab erlaubten, wurde die Harnanalyse durch die Blutanalyse überholt, wobei heute beide ihren Indikationsbereich haben. Das Vorantreiben der Techniken zur Gewebeentnahme ermöglicht zudem eine Ausdehnung der analytischen Methode auf Gewebe. Die enorme Zunahme der diagnostischen Tests in den letzten 2 Jahrzehnten, sowohl in ihrer Vielfalt als auch in ihrer Anzahl, ist auf die immer rascheren Entwicklungen auf dem gesamten Gebiet der Naturwissenschaften, vor allem Chemie, Biochemie, Molekularbiologie, Mikrobiologie und Immunologie, der Technik der Automation und Datenverarbeitung sowie der Medizin zurückzuführen. All diese Entwicklungen ha-

* Basierend auf einem Vortrag, gehalten am 10. 12. 1980 vor der Berner Chemischen Gesellschaft

ben die Erschliessung neuer Tests, die Standardisierung, die Vereinfachung der Testmethoden sowie die Automation ermöglicht (Tabelle 1).

Tabelle 1: Historischer Überblick einiger Entwicklungen

~ 400 v. Chr.	Urinanalyse z. B. diabetischer Harn Indien Schwangerschaft Ägypten
Mittelalter	mystische Harnschau
~ 1800 n. Chr.	Harnsäure Harnstoff Urin Proteine
~ 1900	Quantitative Blutanalyse
~ 1940	Steroidbestimmungen
~ 1950	Enzymbestimmungen Kolorimetrie Flammenphotometer Standard- bzw. Kontrollseren Immunodiffusion, Immunelektrophorese Analysatoren
~ 1960	Radioimmunoassays (RIA) Agglutinationstests Mikromethoden
~ 1970	Tumormarker Isoenzyme Profilanalysen Enzymimmunoassays (EIA) Hypothalamushormone Papierstreifen Automation (klin. Chemie, Immunologie)
~ 1980	Fluoreszenzimmunoassays (FIA) Lumineszenzimmunoassays (LuIA) Laser-Nephelometrie Automation der Bakteriologie Monoclonale Antikörper

Damit ein Test im Rahmen der Diagnose die notwendige zusätzliche Information liefert, muss er

- Individuen mit Krankheit identifizieren (Sensitivität)
- Individuen ohne Krankheit ausschliessen (Spezifität)
- ökonomisch sein, und
- mit möglichst geringer Belastung für den Patienten durchführbar sein.

Diese Anforderungen unterliegen einem immer stärker werdenden Trend zur behördlichen Kontrolle (Registrierung), wobei im Hinblick auf die enorme Zunahme der Gesundheitskosten die Frage nach Ökonomie und Belastung (z. B. ambulant versus Hospitalisierung) immer stärker ins Gewicht fällt. Diese zusätzlichen Probleme bilden jedoch meistens einen weiteren Anreiz bei der Entwicklung neuer bzw. beim Überarbeiten bereits vorhandener Tests.

Neben den diagnostischen Tests, welche ausserhalb des Körpers zur Untersuchung von Körperflüssigkeiten verwendet werden (*in vitro* Diagnostica), gewinnen in den letzten Jahren Substanzen bzw. Präparate, die in den menschlichen Körper gelangen müssen, um eine Diagnose zu stellen (*in vivo* Diagnostica), eine immer wichtigere Rolle (Tabelle 2). Diese Diagnostica werden ähnlich wie Pharmazeutica entwickelt und registriert.

Tabelle 2: Einteilung diagnostischer Tests

<i>Diagnostica</i>	
<i>in vitro</i>	
Diagnostica, die zu diagnostischen Zwecken ausserhalb des Körpers verwendet werden (z. B. Blut, Speichel, Urin, Gewebe)	
<i>in vivo</i>	
Substanzen oder Präparate, die in den menschlichen Körper gelangen, um eine ärztliche Diagnose zu ermöglichen	
Substanzen, die keine Veränderung auslösen (z. B. Röntgenkontrastmittel)	
statische Tests (z. B. Radiojod)	
dynamische Tests mit dosisabhängiger Reaktion des Organismus (z. B. Insulin-, TRH-, LRH-Test)	

Die vielfältigen Aufgaben, die sich einem Chemiker bei der Entwicklung diagnostischer Tests stellen, sollen nachfolgend an zwei Beispielen, die mit pathologischen Veränderungen der Bauchspeicheldrüse (Pankreas) zusammenhängen, illustriert werden (Tabelle 3). Damit lassen sich die Entwicklung und Bedeutung eines *in vivo* sowie eines *in vitro* Diagnosticums, die Verwendung von Urin sowie die Verwendung von Blut als Testflüssigkeit

Tabelle 3: Funktionen des Pankreas

<i>Pankreas</i>	
endokrine Funktion	exokrine Funktion
<i>Hormone</i>	<i>Verdauungssaft</i>
Insulin	a) Wasser
Glucagon	Bicarbonat
	b) Verdauungsenzyme
	Proteasen
	Esterasen
	Carbohydrasen
	Nucleasen
Störung des Kohlenhydratstoffwechsels (Diabetes mellitus)	Verdauungsstörung

bzw. der Übergang von der Verwendung von Urin zu Blut zeigen. Gleichzeitig illustrieren sie Entwicklungen auf einem Gebiet, das einerseits wegen deutlicher Zunahme der Pankreaserkrankungen immer mehr an Bedeutung gewinnt, und auf dem es andererseits an genügend einfachen Tests für ein Screening mangelt.

Beginnen wir mit dem exokrinen Pankreas. Durch die Nahrungsaufnahme wird die Bauchspeicheldrüse angeregt, Wasser, Bicarbonat und Verdauungsenzyme bereitzustellen, um die Nahrung durch enzymatischen Abbau für eine nachfolgende Verwertung vorzubereiten. Dies wird verunmöglicht, wenn das Pankreas geschädigt ist, sei es durch chronische Entzündung, teilweise gutmütige Zerstörung oder Karzinom. Dies äussert sich in verminderter Abgabe von Enzymen, Bicarbonat und Wasser in den Darm. Bisher wurde mittels einer zu schluckenden Sonde unter Stimulation Duodenalsaft zur Analyse der Enzymaktivität, der Sekretmenge und des Gehaltes an Bicarbonat entnommen, ein Prozedere, welches Hospitalisierung benötigt und sowohl für Patient als auch für Personal unangenehm ist. Weniger aufwendig, jedoch mit anderen Nachteilen verbunden, sind die Bestimmungen von Chymotrypsin bzw. Fetten im Stuhl.

Die Vertiefung der Kenntnisse der Struktur und des Wirkungsmechanismus der Enzyme hat die Möglichkeit eröffnet, spezifische und für verschiedene Zwecke massgeschneiderte Substrate zu synthetisieren. Ein solches, für das Pankreasenzym Chymotrypsin spezifisches Substrat, das Peptid N-Benzoyl-L-tyrosyl-para-aminobenzoesäure, wurde 1972 von *Imondi* [3] zusammen mit ersten Erfahrungen zur sondenlosen Prüfung der exokrinen Pankreasfunktion beim Tier beschrieben. Nach oraler Einnahme wird das Peptid von Chymotrypsin im Dünndarm gespalten, para-aminobenzoesäure (PABA) freigesetzt, resorbiert, in der Leber teilweise metabolisiert und im Urin ausgeschieden. Die im Urin während eines bestimmten Zeitintervalls ausgeschiedene Menge PABA dient als Mass der exokrinen Pankreasfunktion. In Zusammenarbeit mit *Gyr et al.* [4] haben wir dieses Verfahren zu einem einfachen diagnostischen Test entwickelt. Für den Chemiker stellten sich vor allem drei Probleme, dasjenige der synthetischen Herstellung in grossen Mengen und in der Reinheit eines Pharmazeutiums, dasjenige der Erarbeitung der Kriterien für die Qualitätskontrolle und dann die Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der PABA. Während die beiden ersten Punkte zentral innerhalb der Firma durchgeführt und deshalb kontrolliert werden können, wird die Bestimmung der PABA dezentral durch die verschiedensten Laboratorien und Personen durchgeführt. Eine Methode muss daher möglichst einfach und narrensicher sein, um nicht durch quantitative Fehler zu einer verfälschten Diagnose zu führen. Nach der Methode von *Bratton-Marshall* in der Modifikation von *Smith* [5] wird die nach Hydrolyse von acylierten Metaboliten freigesetzte PABA mit Nitrit in das entsprechende Diazonium-Salz überführt und mit N-(1-Naphthyl)-äthylen-diamin zu einem stabilen Azofarbstoff gekoppelt, welcher im Pho-

tometer bei 546 nm gemessen wird. Diese Diazokupplung kann nun dadurch umgangen werden, dass man das bei der Aminosäure-Analyse verwendete Fluorescamin (FLURAM) [6] direkt mit dem Hydrolysat umsetzt (Abb. 1). Im Gegensatz jedoch zur Anwendung bei der

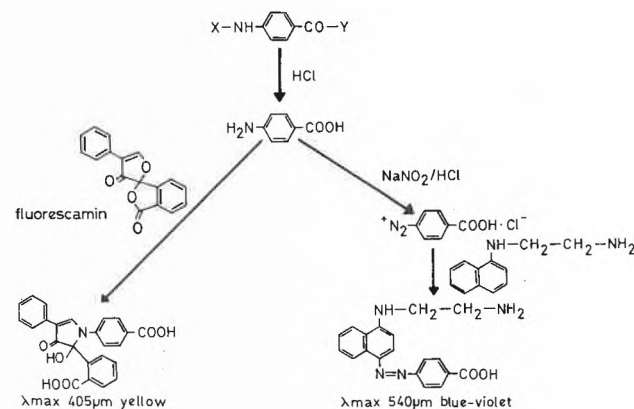


Abb. 1: Bestimmung von PABA

Aminosäure-Analyse erfolgt die Umsetzung nicht bei pH 8–9, sondern bei pH 3, wodurch im Urin vorhandene Amine nicht erfasst werden [7]. Da ferner in der Praxis Photometer wesentlich häufiger vorkommen als Fluorometer, wird nicht die starke Fluoreszenz der entstandenen Verbindung zur quantitativen Bestimmung benützt, sondern die Tatsache, dass sie bei 402 nm ein Absorptionsmaximum besitzt. Obwohl dadurch die Nachweisgrenze beeinträchtigt wird, ist sie für die angestrebten Bedürfnisse weitaus genügend. Die Korrelation mit der komplizierteren Methode von *Bratton-Marshall* ist ausgezeichnet. Durch diese Kombination konnte die Forderung nach einer einfachen Methodik erfüllt werden. Gleichzeitig hat sich nun aus den verschiedenen Elementen ein Suchtest für die exokrine Pankreasinsuffizienz ergeben, welcher die oben erwähnten Anforderungen an einen diagnostischen Test erfüllt. Der Patient nimmt mit einem Probefrühstück 1 g N-Benzoyl-L-tyrosyl-para-aminobenzoesäure ein, trinkt zur Sicherstellung einer genügenden Diurese Tee und sammelt über 6 Stunden den Urin zur Bestimmung der para-aminobenzoesäure (PABA). Ohne die Notwendigkeit einer Intubation des Duodenums wurden 86% aller chronischen Pankreatiden und 76% der Karzinome erfasst, womit eine gute klinische Sensitivität erreicht ist. Das gleiche gilt mit 93% für die Spezifität oder die Anzahl der gefundenen richtig normalen Tests [4]. Sollte es in einer weiteren Etappe gelingen, die ersten Ansätze einer Bestimmung von PABA im Blut breit zu untermauern, so könnte durch Wegfall der Urinsammlung sowie durch eine Verkürzung eine nochmalige Vereinfachung dieses Suchtests für die exokrine Pankreasinsuffizienz erreicht werden [8]. Die rapid zunehmende Kenntnis der Struktur und namentlich der aktiven Zentren von Enzymen hat es ermöglicht, dass auch eine Reihe anderer massgeschneiderter

Substrate entwickelt werden konnten, von denen einige langsam als Bestimmungsmethode in die *in vitro* Diagnostik eindringen. Oft jedoch, besonders wenn es sich um Enzymkaskaden wie z. B. bei der Blutgerinnung handelt, ist ihre Spezifität nicht absolut, so dass sie vorläufig noch nur mit Einschränkungen verwendet werden können [9]. Für das nächste Beispiel wollen wir uns dem endokrinen Pankreas zuwenden (Tabelle 3), dessen pathologische Veränderungen zur Zuckerkrankheit führen können. Durch die Therapie mit Insulin sowie auch mit den oralen Antidiabetica hat sich die Lebenserwartung des Diabetikers dem Nichtdiabetiker angenähert. Die Probleme der Diabetiker haben sich jedoch heute auf die Spätfolgen konzentriert, wobei vor allem Herz, Niere, Kreislauf und Augen betroffen sind. Diese Spätfolgen können durch eine konsequente Überwachung und Therapie weitgehend unter Kontrolle gehalten werden. Es zeigt sich immer deutlicher ein Zusammenhang dieser Spätfolgen mit dem Vorhandensein erhöhter Konzentrationen von glykosylierten Proteinen, insbesondere des Hämoglobins. Diese Glykosylierung des Hämoglobins erfolgt in Abhängigkeit von der Höhe des Blutzuckers während der ganzen Lebensdauer der Erythrocyten von ca. 120 Tagen, d.h., der Erythrocyt speichert im glykosylierten Hämoglobin (Hämoglobin A_{1c}) kumulativ das Blutzuckerverhalten. Im Gegensatz zur Blutzuckerbestimmung von Tag zu Tag, die eine Momentaufnahme ist, ermöglicht eine Bestimmung der glykosylierten Hämoglobine eine integrale Beobachtung. Die Strukturaufklärung von Hämoglobin A_{1c}, dem anteilmässig bedeutendsten in frischem Hämolysat (normalerweise 4–6% des Gesamthämoglobins) hat ergeben, dass es sich um eine N-glykosidische Bindung von Glucose an die beiden N-terminalen Aminosäuren (Valin) der β-Ketten handelt [10, 11], (Abb. 2). Zur Bestimmung der glykosylierten Hämoglo-

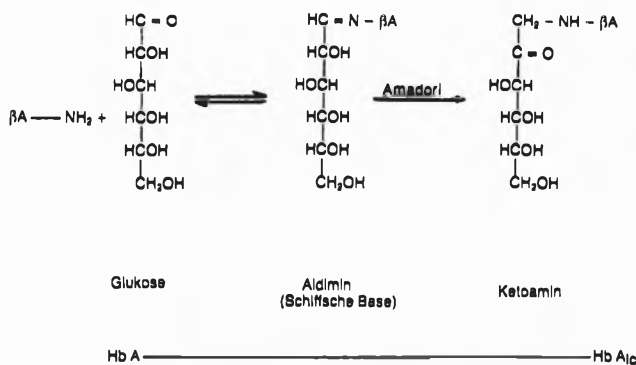


Abb. 2: Glykosylierung von Hämoglobin-β-Kette

bine bzw. des Hämoglobins A_{1c} sind eine Reihe von chromatographischen, elektrophoretischen und kolorimetrischen Methoden beschrieben worden, die jedoch für einen routinemässigen Gebrauch wenig geeignet sind. Da in der Praxis Photometer weit verbreitet sind, wurde zusammen mit Winterhalter eine von ihm früher beschriebene kolorimetrische Methode [11] so entwickelt, dass sie routinemässig auch in der Arztpraxis durchge-

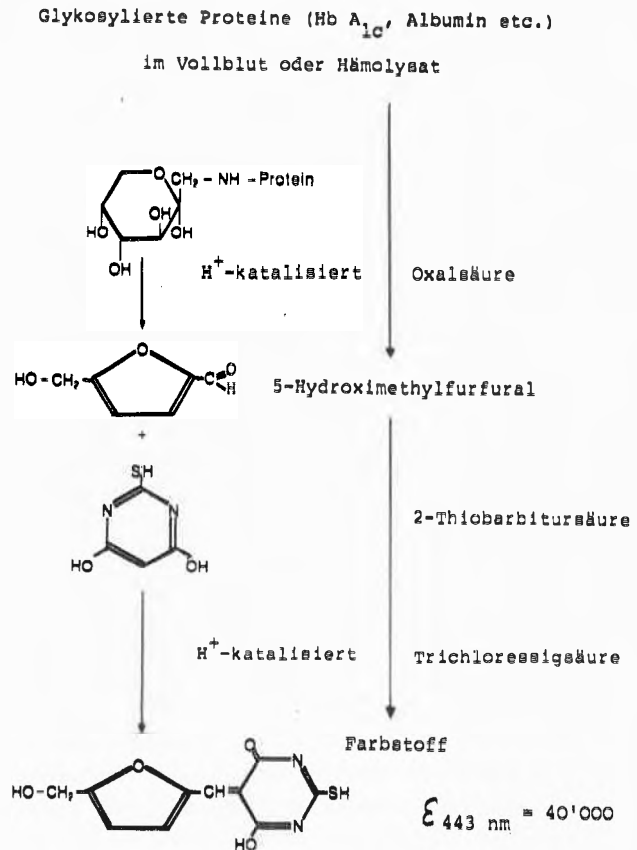


Abb. 3: Bestimmung von glykosylierten Proteinen

führt werden kann (Abb. 3). Durch Optimierung und Kombination der individuellen Schritte konnte eine Testmethode entwickelt werden, bei welcher 0,1 ml Vollblut während 3 Std. bei 99° mit 1,4 ml 0,4 M Oxalensäure erhitzt, anschliessend mit 1 ml 0,025 M Thiobarbitursäure in 20% wässriger Trichlorsäure versetzt und der entstehende Farbkomplex nach 30 Minuten und Abtrennung der ausgefallenen Proteine bei 443 nm gemessen wird [12]. Da nun diese Methode dezentral in verschiedensten Laboratorien unter verschiedensten Bedingungen und mit wechselndem Personal durchgeführt wird, muss zur ständigen Überprüfung der Resultate, von denen ja das Therapieverhalten abhängt, eine interne Qualitätskontrolle ermöglicht werden. Dazu dient eine Reihe von Standardlösungen mit genau definiertem Gehalt an glykosyliertem Hämoglobin. Zu ihrer Herstellung wird Blut mit Glukose unter optimierten Bedingungen inkubiert, wobei Lösungen mit bis zu 20% glykosyliertem Hämoglobin erhalten werden. Diese können nach genauer Gehaltsbestimmung durch verschiedene Methoden zum erwünschten Standard verdünnt werden. In einer klinischen Studie wurde diese vereinfachte Methode systematisch mit anderen Methoden verglichen und ihr Wert etabliert. Damit kann im Prinzip in der Arztpraxis die «mittlere» Blutzuckerhöhe der letzten 3–4 Monate abgeschätzt werden, was vor allem bei insulinabhängigen Diabetikern oder bei Diabetikern, die jeweils

erst kurz vor der zu erwartenden Blutzuckerbestimmung ihre Diät strikt eingehalten haben, wertvoll ist, da hier Einzelblutzuckerwerte nicht repräsentativ sind.

Gerade im Zusammenhang mit dem letzteren Beispiel, bei dem es sich um die Bestimmung eines modifizierten Proteins handelt, kommt immer mehr die Meinung auf, dass diese Art der chemischen Tests durch immunologische Methoden, z. B. radioimmunologische Tests [13], verdrängt wird, und dass damit die chemische Problematik im Rahmen der Diagnostik an Bedeutung verliert. Sie wurde insbesondere auch durch die rasante Entwicklung auf dem Gebiet der monoclonalen Antikörper gestärkt, weil es nun möglich ist, gegen bestimmte Domänen von Proteinen zielgerichtet Antikörper stets gleichbleibender Qualität herzustellen. Diese Ansicht jedoch ist nur bei oberflächlicher Betrachtung richtig, bei näherem Hinschauen zeigt es sich, dass sich für den Chemiker bei der Entwicklung analytischer Methoden auf diesem Prinzip ein weites und interessantes Tätigkeitsfeld öffnet.

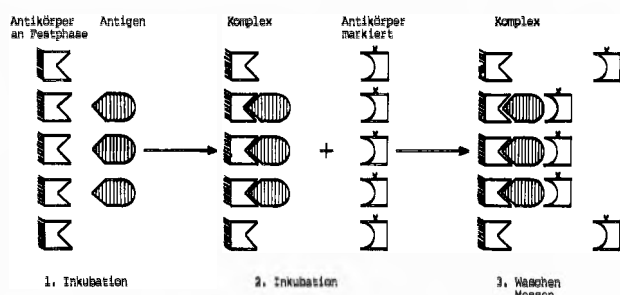


Abb. 4: Prinzip eines immunologischen Tests (Sandwich-Methode)

Einige der sich dem Chemiker stellenden Probleme können wir anhand des Sandwich-Prinzips (Abb. 4), einer sich immer mehr verbreitenden Methode, erläutern. Nach dieser Methode wird eine in einer Patientenprobe zu bestimmende Substanz (Antigen) von einem gegen sie gerichteten Antikörper, welcher an eine feste Phase (Reagenzglas, Küvette, Kugel, Partikel wie z. B. Sephadex etc.) gebunden ist, von andern Substanzen spezifisch getrennt. Die derart immobilisierte Substanz wird mit Hilfe eines zweiten gegen sie gerichteten Antikörpers, welcher meist eine radioaktive Markierung, z. B. I^{125} trägt, einer Messung zugänglich gemacht. Die gemessene Radioaktivität steht in direktem Zusammenhang mit der Konzentration der Substanz in der Patientenprobe. Aus Gründen des Umweltschutzes sowie aus Gründen der Logistik (Produktion, Versand, Haltbarkeit) werden immer imperativer Alternativen für die radioaktive Markierung gefordert. Solche werden zurzeit in Systemen gesucht, welche direkt oder indirekt durch Photometrie, Fluoreszenz, Lumineszenz oder Agglutination gemessen werden können. Wohl aus Gründen der weiten Verbreitung von Photometern sowie ihrer bereits erfolgten Automation ist die Verwendung von Enzymen zur Markierung der entsprechenden Antikörper am weitesten

fortgeschritten. Das grundlegende Problem ist die Herstellung einer kovalenten Bindung zwischen zwei Proteinen, einem mit enzymatischer Aktivität und einem mit immunologischer Aktivität, wobei das neue Molekül beide Aktivitäten möglichst unverändert besitzen muss. Wegen ihrer Wasserlöslichkeit und ihrer beschränkten Verträglichkeit mit organischen Lösungsmitteln (Denaturierung) einerseits, sowie der Vielzahl reaktiver Gruppen (wie z. B. Carboxyl-, Amino-, Hydroxylgruppen etc.) andererseits, sind die chemischen Kupplungsmethoden zur Herstellung geeigneter Konjugate eingeschränkt. Sind Polysaccharid-Seitenketten vorhanden (z. B. Meerrettich-Peroxydase), können sie zu Aldehyden aufoxydiert werden, welche mit Aminogruppen eines anderen Proteins (z. B. Antikörper) unter Bildung von Schiff'schen Basen reagieren, die anschliessend zur Stabilisierung reduziert werden [14]. Das für die Testdurchführung geeignete Konjugat wird von der Vielzahl der möglichen Konjugate durch Chromatographie abgetrennt. Neben der Beschränkung dieser Methode auf Systeme mit mindestens einem unter den Reaktionsbedingungen stabilen Glykoprotein als Partner, müssen die Reaktionsbedingungen, besonders im Hinblick auf die kontinuierliche Produktion grösserer Mengen bei kommerzialisierten Tests, individuell optimiert werden. Kovalente Bindungen können auch mit Hilfe bifunktionaler Reagenzien hergestellt werden [15]. Dabei handelt es sich um Verbindungen mit zwei verschiedenen funktionellen Gruppen. Verwendet man solche Reagenzien in einem Reaktionsschritt, d. h. durch Zugabe zu einem Gemisch der zu kuppelnden Proteine, besteht die Gefahr der Polymerisation. Doch auch im Falle einer Reaktion in 2 Stufen, d. h. zuerst Umsetzung des einen Proteins mit dem Reagens und anschliessend Reaktion mit dem zweiten Protein, werden in der Regel neben unveränderten Reaktionspartnern Konjugate mit variierender Stöchiometrie erhalten. Aus diesem Gemisch müssen Antikörper und Enzyme, welche nicht umgesetzt wurden, durch Chromatographie abgetrennt werden; die ersteren, weil sie die Empfindlichkeit des Tests reduzieren, die letzteren, weil sie den Leerwert des Tests in der Regel erhöhen. Das Konjugatgemisch kann in einem enzym-immunologischen Test [16] verwendet werden. Für eine universelle Anwendung sowie für eine kontinuierliche Produktion stets gleichbleibender Qualität wäre jedoch eine Kupplungsmethode erwünscht, welche reproduzierbar zu Konjugaten erwünschter Stöchiometrie führt. Hierin liegt noch ein weites und interessantes Betätigungsfeld für den Chemiker. Ähnlich ist es auch mit der Entwicklung von geeigneten Fluorophoren oder Luminophoren, mit welchen Proteine direkt markiert werden können, bzw. von Substraten, welche zur Bestimmung der Markierungsenzyme durch Fluoreszenz bzw. Lumineszenz geeignet sind. Im Prinzip haben alle diese Methoden das Potential, eine der radio-immunologischen Methode vergleichbare Empfindlichkeit im Bereich von 1 pg bis 1 ng zu erreichen.

Radio-immunologische Tests, welche nicht diese hohe Empfindlichkeit aufweisen müssen, können auch durch Agglutinationstests ersetzt werden. Schon seit längerer Zeit sind z. B. Schwangerschaftstests im Handel, welche das Vorhandensein von Choriongonadotropin (HCG) im Urin und damit eine Schwangerschaft nachweisen. Ihr Prinzip beruht darauf, dass Polystyrol-Latexpartikel mit über ihre Carboxylgruppen kovalent gebundenem HCG als Antigen durch Antikörper gegen HCG agglutiniert werden. Wenn im Urin HCG vorhanden ist, werden die Antikörper neutralisiert, so dass keine Agglutination erfolgt (Agglutinations-Hemmtest, indirekte Methode). Solche Tests liefern qualitative (Ja/Nein) oder bestenfalls semiquantitative Resultate. Mit der Entwicklung von Techniken, insbesondere der Laser-Technik oder der Messung der Extinktionszunahme pro Minute, wurde auch eine quantitative Erfassung mit einer Sensitivität im oberen Nanogramm-Bereich ermöglicht [17]. Für eine einfache Durchführung, besonders im Hinblick auf eine Automation, war es notwendig, die indirekte Methode in eine direkte Methode umzuwandeln, d. h., statt HCG den Antikörper gegen HCG kovalent an die Carboxylgruppen der Latexpartikel zu binden. Damit die immunologische Reaktivität voll erhalten bleibt, muss ähnlich wie bei den Enzym-Antikörper-Konjugaten für die enzym-immunologischen Tests die Reaktion unter möglichst schonenden Bedingungen vorgenommen werden, um inter- und intramolekulare Kondensationen zu vermeiden. Als besonders geeignet hat sich die Überführung der an der Oberfläche der Latexpartikel vorhandenen Carboxylgruppen mit Hilfe von wasserlöslichen Carbodiimiden in aktivierte Ester, die anschliessend mit dem entsprechenden Antikörper unter Ausbildung von Peptidbindungen reagieren. Mit Hilfe dieser unidirektionalen Methode gelingt es, eine ganze Reihe von verschiedenen Antikörpern kovalent unter Erhalt der immunologischen Aktivität zu binden. Die Produkte bilden sehr stabile Suspensionen, die bei Zugabe von geringen Mengen Antigen in kurzer Zeit agglutinieren [18].

Bei der Verwendung solcher Latex-Agglutinationstests in Serum oder Plasma wird jedoch gelegentlich eine Hemmung der Agglutination beobachtet, was zu falschen Interpretationen führen kann. Diese sind wahrscheinlich auf hydrophobe Interaktionen gewisser Serumproteine mit den Latexpartikeln zurückzuführen. Es wurde deshalb geprüft, ob Latexpartikel nicht vorgängig einer Reaktion mit den wertvollen Antikörpern mit einem inerten Protein beschichtet werden können, um sie der natürlichen Umgebung im Serum besser anzupassen. Als besonders geeignet erwiesen sich bovines Serumalbumin und Immunglobulin G, welche über die aktivierte Estermethode auf die Latexpartikel aufgezogen wurden. Für die Reaktion dieser Proteinschicht mit dem für den Test geeigneten Antikörper, z. B. anti-HCG, war wiederum die Erfahrung mit bifunktionellen Reagenzien von Vorteil. Als besonders geeignet erwies sich für diese Zwecke die Bisdiazo-benzidin-2,2'-disulfonsäure [19].

Solche in Bezug auf Serum und Plasma «umweltfreundliche» Latexpartikel zeigten die erwartete verminderte Interferenz. Zusätzlich wurde auch gefunden, dass einige besonders empfindliche Proteine, welche bei direkter Kupplung an Latex ihre Aktivität verlieren, eine Bindung an diese modifizierten Partikel ohne Schaden überstehen. Damit erweitern sich die Möglichkeiten der Anwendung von Latex-Agglutinationen im Rahmen der Diagnostik.

Wie diese ausgewählten Kapitel zeigen, ist ein Chemiker auf diesem Arbeitsgebiet mit vielseitigen Problemen konfrontiert, die von reinen synthetischen Aufgaben auch Isolierungen und Charakterisierungen umfassen. Die Problemstellungen bringen ihn neben der Chemie mit den Gebieten der klinischen Chemie, der Biochemie, der Immunologie, in zunehmendem Masse auch der Mikrobiologie sowie der Medizin in Berührung. Zielsetzung ist immer das Erarbeiten einer analytischen Methode, die im Rahmen der Diagnostik relevant eingesetzt und im Routinebetrieb zuverlässig durchgeführt werden kann. Dies erfordert sowohl interdisziplinäre Interessen als auch Zusammenarbeit in einem Team, ohne die die vielschichtigen Aufgaben kaum zu lösen sind.

Literaturverzeichnis

- 1 H. Aebi: Schweiz. med. Wschr. 87 (1956) 549.
- 2 W. Hadorn: Schweiz. med. Wschr. 86 (1956) 694.
- 3 A. R. Imondi, R. P. Stradley und R. Wolgemuth: Gut 13 (1972) 726.
- 4 C. Lang, K. Gyr, P. Borer, L. Kayasseh und G. A. Stalder: Schweiz. med. Wschr. 110 (1980) 522.
- 5 H. W. Smith, N. Finkelstein, L. Aliminoso, B. Crawford und M. Graber: J. Clin. Invest. 24 (1945) 388.
- 6 S. Udenfriend, S. Stein, P. Böhlen, W. Dairman, W. Leimgruber und M. Weigele: Science 178 (1972) 871.
- 7 D. Gillessen und W. Lergier: wird publiziert.
- 8 Ch. Wolf, C. Ehrig und H. Brunner: Schweiz. med. Wschr. 111 (1981) 343.
- 9 I. Witt: J. Clin. Chem. Clin. Biochem. 15 (1977) 239.
- 10 H. F. Bunn, D. N. Haney, K. H. Gabbey und P. M. Gallop: Biochem. Biophys. Res. Commun. 67 (1975) 103.
- 11 R. Flückiger und K. H. Winterhalter: FEBS Lett. 71 (1976) 356.
- 12 B. E. Glatthaar: Tagung Hämoglobin A_{1c}-Bestimmung, München, 25./26. April 1980.
- 13 R. S. Yalow und S. A. Berson: J. Clin. Invest. 30 (1960) 1157.
- 14 P. Nakane und A. Kawaoi: J. Histochem. Cytochem. 22 (1974) 1084.
- 15 J. H. Kennedy, L. J. Kricka und P. Wilding: Clin. Chem. Acta 70 (1976) 1.
- 16 A. H. W. M. Schuurs und B. K. Van Weeman: Clin. Chim. Acta 81 (1977) 1.
- 17 H. Gallati: wird publiziert.
- 18 E. A. Fischer: wird publiziert.
- 19 I. H. Silman, M. Albu-Weissenberg und E. Katchalski: Biopolymer. 4 (1966) 441.

High-Performance Liquid Chromatography of Peptides and Proteins. Pharmaceutical and Bio-medical Applications

Kenneth J. Wilson*

Biochemisches Institut der Universität Zürich, CH-8028 Zürich

Graham J. Hughes

Laboratorium für Biochemie I der Eidgenössischen Technischen Hochschule, CH-8092 Zürich

Abstract

The power of the technique of high-performance liquid chromatography as an analytical tool is becoming widely recognized. In the field of peptide synthesis the method is being employed for both quality control and preparative isolation. Similarly, naturally occurring polypeptide hormones are being isolated and characterized employing the method. Its use in identifying amino acid residues in proteins which were post translationally modified with pharmaceutical agents has been illustrated. Procedures, as employed in our laboratories, are given and applications illustrated for various problems which have arisen related to polypeptides, or chemical reactions thereon, which are of bio-medical/pharmaceutical relevance.

In any endeavor to synthesize or isolate a compound, which for purposes of this article is a peptide or small protein, it is necessary to have or develop the means of controlling the homogeneity of the final products. In some cases it might also be possible to use exactly the same analytical technique for the isolation itself provided the method can be "scaled-up" to accommodate the larger quantities. The appropriate technique should therefore offer high sensitivity, resolution and yields while maintaining low operating costs. As a general method it should also be relatively easy to carry out, fast and, when possible, amenable to total automation. During the past few years the improvements made on commercially available high-performance liquid chromatographic (HPLC) equipment has yielded a product which closely fulfills the aforementioned prerequisites.

It is now possible to carry out analytical and preparative isolations of large peptides or proteins and peptides arising from chemical or enzymatic cleavages via HPLC. Their characterization can then be carried out by amino acid analysis on HPLC-based instruments and the determination of their primary sequences is dependent on HPLC identification of Edman-type degradation products. The technique has also found wide application in the analytical laboratory as a means of determining not only the degree of homogeneity but also in the identification of specific substances in such widely diverse fields as clinical chemistry and forensic medicine.

The aim of this communication is to present some of our observations concerning the HPLC of peptides and small

proteins, from both natural and synthetic sources, which have applications in the areas of medicine and pharmacy. Its use as a means to identify and further characterize *in vivo* and *in vitro* modifications (post translational) are also presented. The techniques as used in our laboratories are given and specific examples of some HPLC applications presented. For the more technical details on specific methods, as well as literature pertaining to the work of other groups, see the references given at the conclusion of this article.

Techniques

Instruments

The basic two-pump HPLC unit for gradient elution is illustrated in Fig. 1. In this arrangement pumps A and B (Altex model 110) are controlled via a microprocessor (Altex model 420 or Kontron model 200) to deliver solvents A and B to the mixing chamber (Altex or self-construction). Gradient formation is thus controlled through the percentage of buffer delivered by each pump

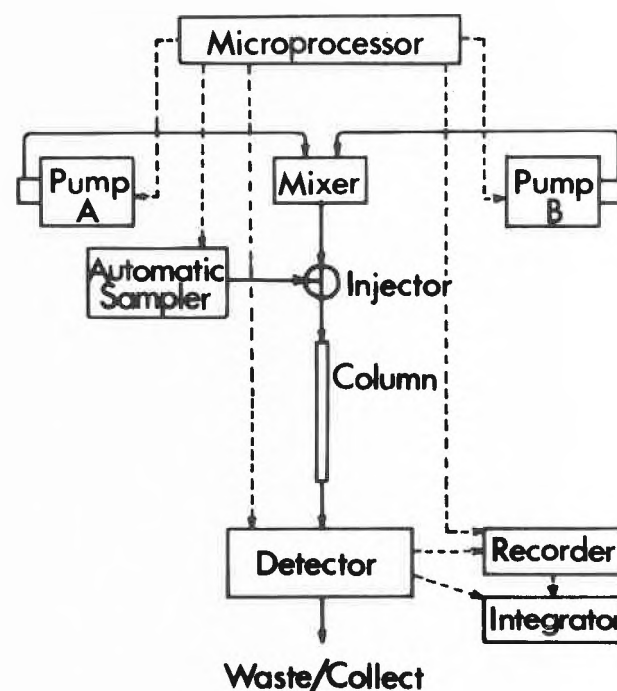


Fig. 1: The basic HPLC instrument.

* Address correspondence to:
Dr. K. J. Wilson, Biochemisches Institut der Universität
Zürich, Rämistr. 74, CH-8001 Zürich

and mixing occurs at the back-pressure developed by the flow rate, temperature and column packing being used. The other most commonly employed arrangement utilizes a single pump to deliver the gradient which is formed (at atmospheric pressure) by a series of microprocessor-controlled proportioning valves. Located prior to the column is either a manually operated (Rheodyne model 7125) and/or an automatic injector (Kontron Model 100) for sample application via sample loops ranging in volume from 10–500 μl .

The detection system utilized is dependent upon the absorbance properties of the buffers (e. g. their compositions) which, in turn, are determined by the sample being chromatographed. In those cases where neither peptide solubility nor aggregation are factors, buffers which allow detection at ≤ 220 nm are used. Conversely, pyridine-based buffers of high ionic strengths which improve peptide/protein solubility require a secondary means of detection, usually fluorescence. Measurements in the UV are conveniently performed using spectrophotometers equipped with micro flow-through cells (Uvikon 725, 8 μl cell). Similarly, fluorescence detection of the reaction products of a fluorogenic reagent (fluorescamine or o-phthalaldehyde) with primary amino groups of the peptide/protein are carried out with a fluorometer (Spectra/Glo Fluorometer, 65 μl cell; Amino Fluoro-Monitor, 70 μl cell). Although not indicated in Fig. 1a means of maintaining a low back-pressure on the column effluent, a short coil of teflon or steel capillary tubing, is often required to prohibit de-gassing of the buffers (bubble formation) in the flow-through cells. Also not indicated is the presence of a gauge, located between the mixer and

injector, which serves as a more sensitive pressure detector than the continuous readout meter of the Altex pump. Since the baseline is sufficiently stable for our purposes (background "noise" equal to 0.0001 absorbance at 0.01 FSD and flow rate of 1 ml/min) no attempts to reduce pump pulsation have been made.

Column packings, buffers and solvents

Of the numerous sorbants available for peptide/small protein gradient HPLC (Table 1A) the most useful are those possessing functional groups of low to very low polarity. The octyl (RP-8) and octadecyl (RP-18) packings of particle diameter 3, 5 or 10 μm with pore sizes ranging between 60 Å to 100 Å have found the widest applications. Samples from such widely diverse sources as tissue extracts, serum, urine, and amniotic fluid, as well as from enzymatic and chemical cleavages of isolated proteins, have been chromatographed under different conditions (Table 1B). The buffers employed for such separations are sufficiently volatile that only lyophilization or evaporation is required to recover collected fractions. When present in high enough concentrations the salts remaining after evaporation might interfere with subsequent steps and therefore must be removed. This is most easily accomplished by simple rechromatography in a buffer which does not form salts upon drying, or by gel filtration.

As indicated in Table 1B the limit buffer (B) contains an organic solvent which during gradient development decreases the polarity of the mobile phase. Of the solvents used their eluotropic strengths have been found to decrease in the order 1-propanol \geq 2-propanol $>$ aceto-

Table 1A: Common affinity packings used in peptide/protein HPLC

Packing type (bonded phase)	Functional group	Polarity	Solvent polarity	Elution order
nitril	$-\text{C}\equiv\text{N}$	intermediate to low	medium to high	polar \rightarrow apolar
hydroxyl (diol)	$-\text{CH}-\text{OH}$ $ \text{CH}-\text{OH}$			
phenyl	$-\text{C}_6\text{H}_5$	low	high	
octyl	$-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	very low		
octadecyl	$-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$			

Table 1B: Gradient buffer systems for peptide/protein isolations on RP-8/-8 sorbants

Buffers	Source of sample chromatographed	Detection
A: 0.1 % H_3PO_4 ; B: CH_3CN	enzymatic digestions	UV
A: 0.1 % H_3PO_4 , 0.01 M NaClO_4 ; B: 60 % CH_3CN or 2-propanol in A	tissue extracts, enzymatic digestions, chemical fragmentations	UV
A: 0.1 % TFA or HFBA; B: CH_3CN or 1-propanol in A	chemical fragmentations	UV
A: 0.5 M pyridine formate, pH 3.0 or 1.0 M pyridine acetate, pH 5.5; B: 1.0 M pyridine acetate, pH 5.5, 60 % 1-propanol	enzymatic digestions, chemical fragmentations, tissue extracts	fluorescence
A: 0.26 M TFA/0.21 M pyridine, pH 1.5; B: 60 % 1-propanol in A	as above	as above

nitrile >>> methanol. The pH values of the buffers, especially that of buffer A, influence the resolution of those components which weakly interact with a reverse phase support. By maintaining a low pH at the beginning, or throughout the gradient, the peptides chromatograph in their protonated, more apolar forms. Thus, for the more polar peptides in a mixture their resolution can be improved through adjustments in the pH. Since chromatography at the gradient extremes resembles isocratic elution the physical properties of the sorbant being used also influences resolution. For the isolation of quite polar peptides which are poorly separated or co-elute on 10 μm particle size packings it is sometimes possible to achieve total separation on 3 or 5 μm sorbants.

The purity of the HPLC solvents required for gradient elutions is dictated by the absorbance properties of the sample being chromatographed and the detection system available. For UV detection under 280 nm the organic solvents available as "HPLC-quality" are of absolute necessity. We have attempted (and presumably others) to remove the contamination in the organic solvents that binds and elutes during gradient formation but without success. The water, as well as the buffering substance employed, is of equal importance. Quartz bi-distilled water, which is first deionized, has proven to be as useful as that commercially available. The solvents used in connection with fluorescence detection, as well as for gradient development, require distillation over ninhydrin before use.

Chromatography

Prior to gradient elution it is often advisable to check sample solubility in the limiting buffer. This simple precaution will often, especially when chromatographing complex mixtures such as tissue extracts, prolong the useful operating life of a column. Additionally, it is expedient to centrifuge all samples in order to remove *any* suspended material before injection. Although we have been using the same RP-8/-18 columns without such precautions for the past 2 years, there are small, so-called guard, columns available which filter out harmful particles and strongly adsorbing compounds before they reach the analytical column.

Actual chromatography is performed at a flow rate that is a compromise between acceptable column back pressure, packing size utilized, resolution desired and the time within which a separation should be carried out. At a given flow rate, smaller diameter packings result in higher operating pressures which, through an increase in the temperature or the use of less viscous buffer, can be lowered. The stability (lability) of the substance being chromatographed often predetermines the choice of a given temperature. Thus, for buffers of low ionic strengths, containing either acetonitrile or 2-propanol, we commonly use flow rates of 0.8–1.2 ml/min; for those employed in conjunction with fluorescence detection 0.5–0.75 ml/min, both at room temperature.

Applications

Synthetic product analysis

The estimation of purity of synthetic peptides has for years depended on techniques such as TLC, microanaly-

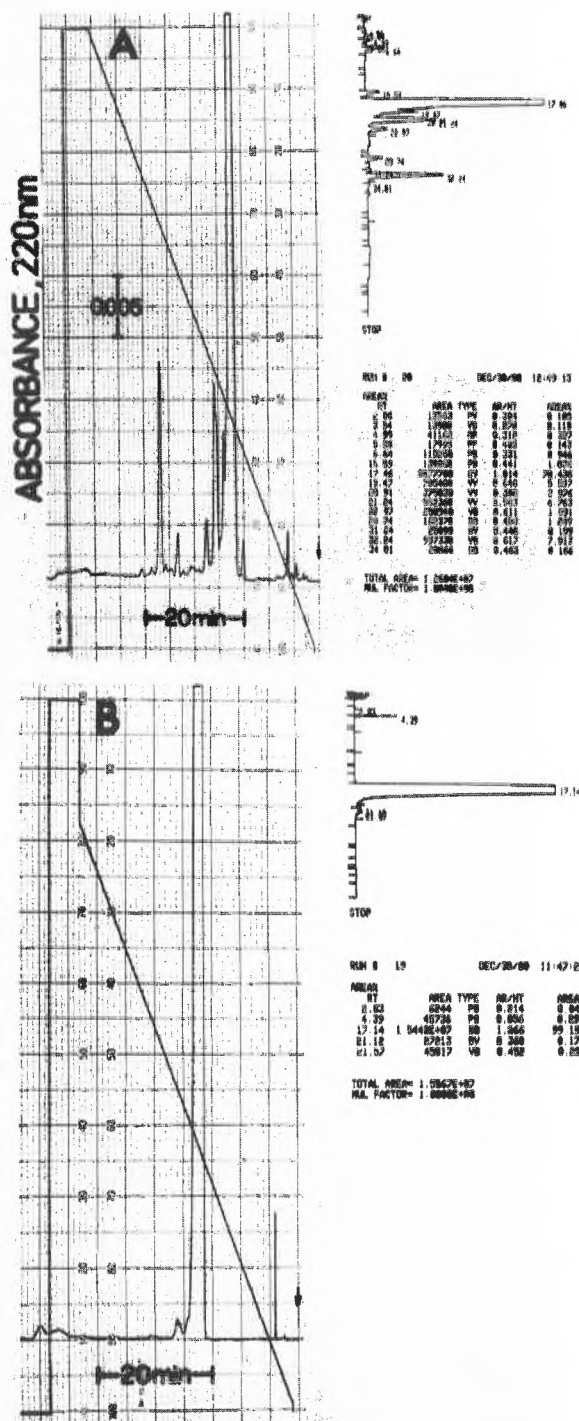


Fig. 2: Chromatography of the synthetic penta-peptide Arg-Lys-Asp-Val-Tyr. A, a side-product of purification (130 μg injected); B, final product (170 μg injected). Chromatographic system: 4.6 \times 250 mm LiChrosorb RP-18 (10 μm particle size) column, flow rate 1 ml/min, room temperature. Buffers: A, 10 mM NaClO_4 in 0.1% H_3PO_4 ; B, 60% acetonitrile in A. Integration was performed using a Hewlett Packard 3390A reporting integrator. Recorder sensitivity was 0.05 FSD.

sis, amino acid analysis, NMR, optical characterization and, in rare instances, primary sequence determination. Through the advent of HPLC the possibility of being able to rapidly check not only peptide homogeneity, but also for possible contaminating salts or other organic matter, has been realized. As illustrated in Fig. 2 large quantities of material ($> 100 \mu\text{g}$) can be injected in order to detect small amounts of contamination. For peptides of medical interest this is of utmost importance due to the possibility of adverse side-reactions, arising not from the synthetic compound *per se* but rather, from minor contaminants from the synthesis or purification. In this example the respective areas, as well as elution times, of the eluted compounds have been determined. This in turn allows quantitative comparisons of the chromatograms and often aids in establishing if a particular step, either in the synthesis or in purification, results in an improved, more homogeneous product.

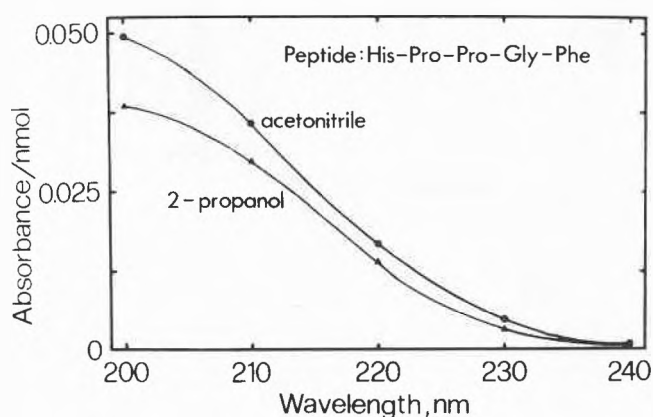


Fig. 3: The correlation between sensitivity and the absorbance properties of a peptide. A series of known concentrations were injected at the indicated wavelengths in two different buffer system: buffer A (in both cases identical) was as in Fig. 2; buffer B contained either 60% acetoneitrile or 2-propanol in A.

The sensitivity of reverse-phase elution of peptides is indicated in Fig. 3. Here the peptide His-Pro-Pro-Gly-Phe, a His¹-derivative of the amino-terminus of bradykinin, has been chromatographed in two different buffer systems and the resulting peak heights (rather than areas) compared. As the results indicate sensitivity increases as the wavelength used for detection decreases. The presence of tryptophanyl and/or tyrosyl residues, as well as increased length (i. e., more peptide bonds), significantly enhances detectability. Although not indicated there is a problem associated with carrying out measurements at low wavelengths, that is the quality of chemicals, especially that of the organic solvent, used for buffer preparation. As discussed under Techniques only specially prepared chemicals, a fact reflected by their costs, are satisfactory at these lower wavelengths.

Another example of the chromatography of a synthetically derived product is shown in Fig. 4. The experimental allergic encephalitogenic (EAE) peptide, amino acid sequence Phe-Ser-Trp-Gly-Ala-Glu-Gly-Glu-Arg, can be

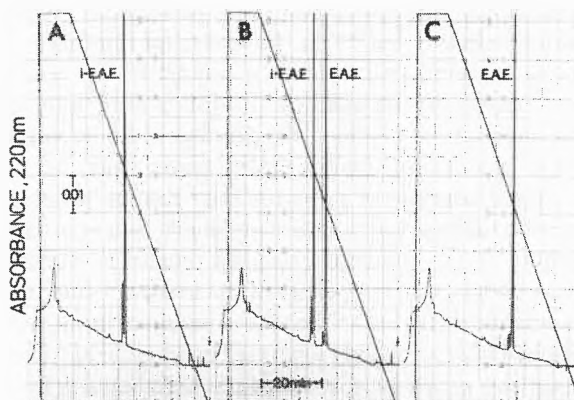


Fig. 4: HPLC of synthetic experimental allergic encephalitogenic (EAE) peptide and the p-iodo-phenyl (i-EAE) derivative. A, $3.5 \mu\text{g}$ i-EAE (3.0 nmol); B, mixture of $3.1 \mu\text{g}$ i-EAE (2.7 nmol) and $3.0 \mu\text{g}$ EAE (2.9 nmol); C, $3.4 \mu\text{g}$ EAE (3.3 nmol). Chromatography conditions are as in Fig. 2.

seen to chromatograph quite differently from its iodinated derivative (i-EAE). Small amounts of contamination are also apparent in both samples which elute slightly behind each main peak. The more hydrophobic nature of the iodo group is expressed by the increased retention times of the i-EAE derivative. This particular example indicates (i) the high resolution capabilities of reverse-phase gradient HPLC and (ii) that the major contributing factor in separation is the hydrophobicity of the individual components being chromatographed.

Natural product analysis

For the same reasons as discussed in the preceding section it is necessary to control the homogeneity of products isolated from natural sources. In Fig. 5 the chromatography of two commercially available porcine insulins is illustrated. The amounts, injected directly

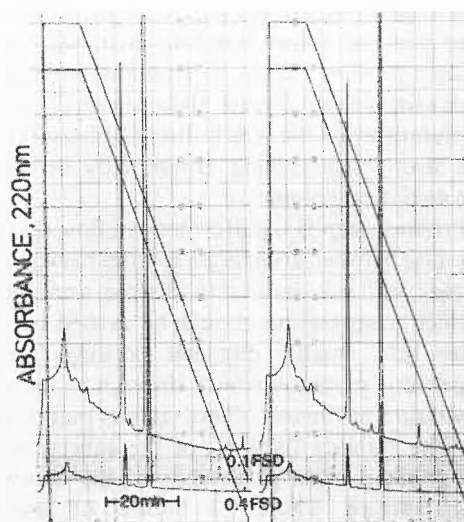


Fig. 5: Gradient elutions of insulin preparations. Injected was a volume containing $3.3 \mu\text{g}$; elution was carried out as in Fig. 2. For each sample duplicate injections were performed at FSD 0.1 (upper) and 0.4 (lower).

from the original containers and concentrations calculated from the labels on each product, were $3.3 \mu\text{g}$ ($\sim 600 \text{ pmol}$). Since the smaller of the two peaks from each preparation elutes at a constant 76% of buffer B, and since their areas were roughly equal, it was tentatively identified as insulin. This was subsequently confirmed by collection of the peaks and amino acid analysis (yields $> 70\%$). The remaining large peaks probably represent the preservatives *m*-cresol and methyl-*p*-oxybenzoate.

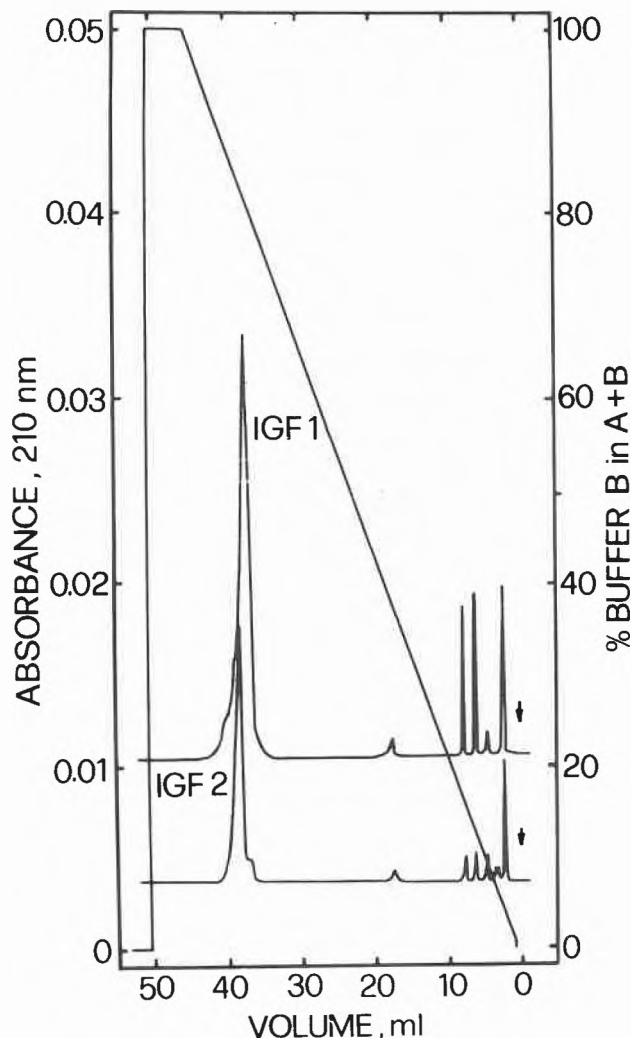


Fig. 6: HPLC of human insulin-like growth factors (IGF) 1 and 2. Injected was $\sim 5 \mu\text{g}$ of each polypeptide; recorder sensitivity of 0.05 FSD. Elution was carried out as in Fig. 2. The elution points for IGF-1 and -2 were 81% and 83% of buffer B, respectively.

The HPLC analyses of the polypeptides IGF-1 and -2 are illustrated in Fig. 6. The results have been redrawn, rather than photographed directly, since at the wavelength used for detection (210 nm) the significant background due to the elution buffer itself complicates clear-cut interpretation. The small retention differences between the factors allow separation of the two components. They have also been isolated from other similar (with respect to size and electrophoretic properties)

polypeptide mixtures. The series of smaller peaks observed eluting at the beginning of the gradient derive from purification and represent non-peptide material.

Post translational modifications

A clinical application of HPLC is demonstrated by the measurement of the glycosylated N-terminal component (HbA_{1c}) from human haemolysates. Fig. 7A, shows the

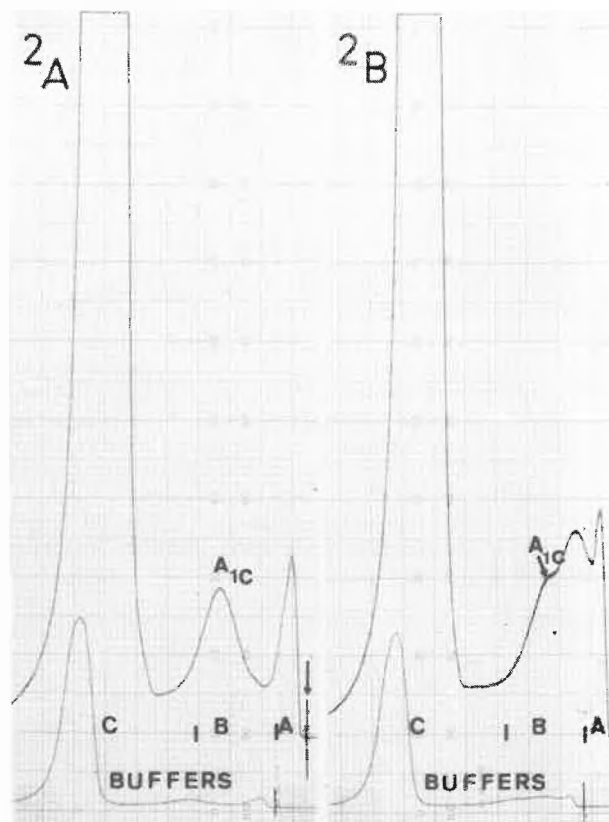


Fig. 7: Analysis of human haemolysates by HPLC on Bio-Rex 70. A, Haemolysate incubated at 37° , under CO for 2 days. B, Haemolysate incubated as in A, with the addition of 50 mM glucose. Chromatography was on Bio-Rex 70 (minus 400 mesh) packed in a stainless steel column ($4.6 \times 250 \text{ mm}$), eluted at room temperature with phosphate buffers of increasing ionic strength and decreasing pH. Flow rate was 1 ml/min and absorbance was measured at 410 nm; $20 \mu\text{l}$ of haemolysate injected.

complete separation of HbA_{1c} from the fast running haemoglobins and the major component of HbA_0 . The use of HPLC techniques permits rapid analysis of numerous haemolysates and as a method for the screening of diabetes should be considered. Demonstrated in Fig. 7B is the high-performance, in comparison to classical liquid chromatography, of this technique. Here the analysis is of a haemolysate incubated with additional glucose, the partial separation of a 'fast' HbA_{1c} is clearly evident. To date the occurrence of an intermediate in the formation of HbA_{1c} has been demonstrated only by isoelectric focussing.

Toxicological testing of herbicides and pharmaceuticals is of utmost importance for our society. An example of the

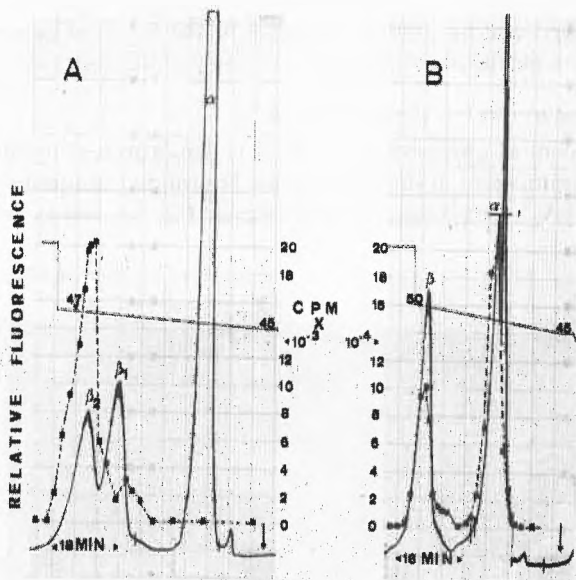


Fig. 8: Analysis of simetryn sulfoxide modified rat haemoglobins by reverse phase HPLC. A, ^{14}C simetryn sulfoxide followed by cold iodoacetamide, modified globins; B, ^{14}C iodoacetamide modified globins. A column (4.6×250 mm) containing LiChrosorb RP-8 was eluted at a flow rate of 0.65 ml/min with pyridine formate buffers pH 3.0. The gradient of increasing 1-propanol is shown for % buffer B (containing 60% v/v 1-propanol). Detection was by on-line fluorescence detection (OPA) of 2% of the column effluent.

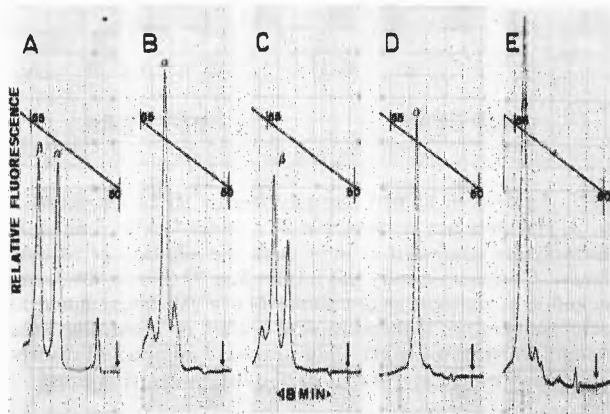
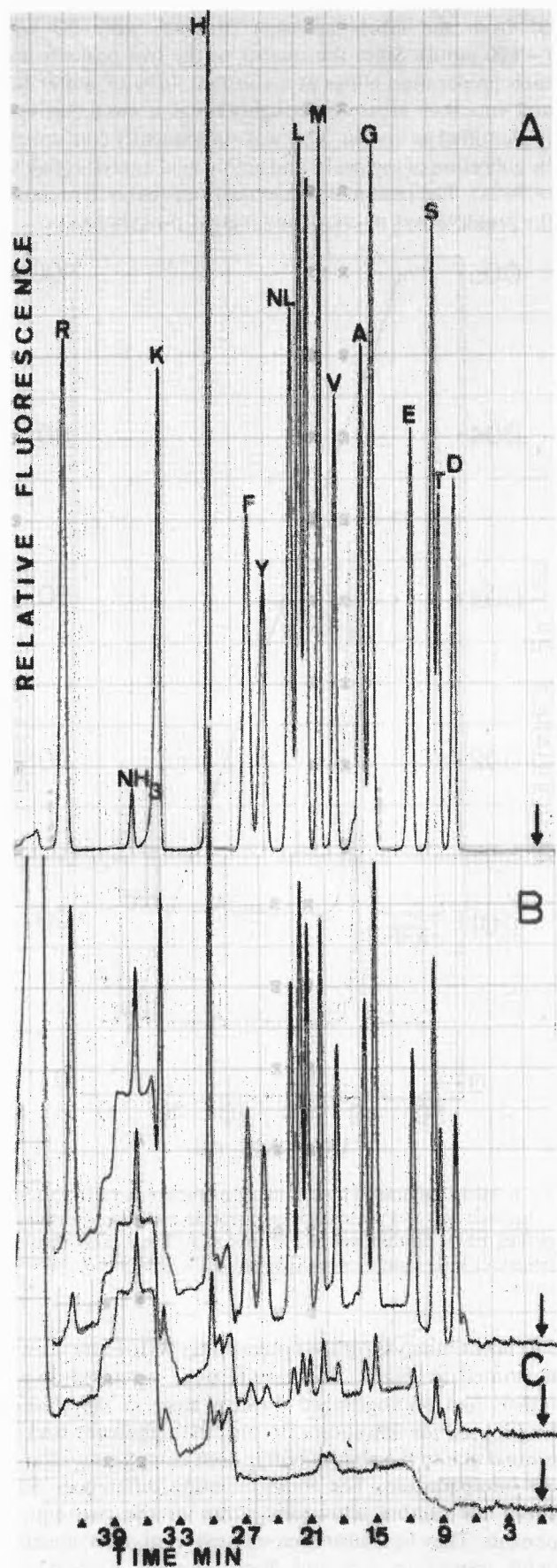


Fig. 9: Preparative isolation and analysis of rat globin chains by reverse phase HPLC. A, Preparative isolation (50 nmol); B and C, Analysis on 10% of α and β chains separated in A; D and E, α and β chains separated in A, after reduction. Elution was with trifluoroacetic acid, pyridine buffers (pH ca. 1.5), other conditions were as in Fig. 8.

Fig. 10: Standard analyses of amino acids normally found in protein hydrolysates. A, 10 nmol per component; B, 100 pmol; C, 10 pmol. DC 4A (Durrum) resin in a stainless steel column (3.2×250 mm) was eluted sequentially with buffers containing 0.2 N Na^+ (pH 3.25), 0.2 N Na^+ (pH 4.25) and 1.1 N Na^+ (pH 7.9). Detection was by fluorescence, using post-column derivatization with OPA.



power of HPLC for evaluating, at the molecular level, possible toxicological effects, was given by our study on the reaction of metabolites of the herbicide, simetryn, with rat haemoglobins. In Fig. 8 the separation by reverse phase HPLC of rat V globin chains is shown, Haemoglobins modified with radioactively labelled simetryn sulfoxide gave three peaks (Fig. 8A) compared to unreacted ones which gave only two (Fig. 8B). Subsequent characterization (using virtually only HPLC) confirmed that rat haemoglobins bound one sulfoxide on one of the two β chains within the haemoglobin tetramer. A complete separation of β_2 (the chain carrying the label) from β_1 was achieved even though substitution was at only one position in a molecule containing ca. 150 amino acid residues. The reactive amino acid residue within the β chain is present only in the haemoglobins from rat.

Detection of chemical heterogeneity

It is well recognized that a symmetrical elution peak, as in any other chromatographic system, does not necessarily represent a pure compound. The converse, i. e. multiple peaks from a compound that to all intents and purpose is pure, can arise when polypeptides are analyzed by HPLC. An example for rat globin chains is shown in Fig. 9. The chains, α and β , were preparatively separated by reverse phase HPLC (Fig. 9A), dried under vacuum and a portion of each re-injected (Figs. 9B and C). Multiple peaks were obtained for each chain, however after reaction with a sulfide reducing agent the purity of each fraction became apparent (Figs. 9D and E). Indication of impurity arose only because of disulfide bond formation.

Amino acid analysis

An important analysis, in both research and clinical laboratories, is that of amino acids. As a result of our use, exclusively of HPLC for analytical or preparative separation of peptides/proteins and the analysis of amino acid derivatives, we constructed an amino acid analyzer using only HPLC components. The performance, illustrated in Fig. 10, demonstrates the usual attributes of HPLC, i. e. rapid analysis time, high reproducibility, and analysis capabilities at either high or low sensitivities.

Acknowledgements

This work was supported by grant 0.330.077.98-3 from the ETH. Sandoz and Kontron are thanked for their generous

support. Additionally, the authors would like to thank Prof. R. Humbel for supplying IGF-1/-2 and Dr. P. Grogg, Bachem AG, for the synthetic peptides.

References

- 1 Hughes, G.J., Winterhalter, K.H. and Wilson, K.J.: Microsequence Analysis: I. Peptide Isolation using High-Performance Liquid Chromatography, *FEBS Lett.* 108 (1979) 81.
- 2 Wilson, K.J., Rodger, K. and Hughes, G.J.: Microsequence Analysis: II. DABTH-Amino Acid Identification by High-Performance Liquid Chromatography, *FEBS Lett.* 108 (1979) 87.
- 3 Hughes, G.J., Winterhalter, K.H., Lutz, H. and Wilson, K.J.: Microsequence Analysis: III. Automatic Solid-Phase Sequencing using DABITC, *FEBS Lett.* 108 (1979) 92.
- 4 Wilson, K.J., Hunziker, P. and Hughes, G.J.: Microsequence Analysis: IV. Automatic Liquid-Phase Sequencing using DABITC, *FEBS Lett.* 108 (1979) 98.
- 5 Wilson, K.J. and Hughes, G.J.: The Use of DABITC in Automatic Sequencing and DABTH Identification by HPLC in: *Methods in Peptide and Protein Sequence Analysis* (Birrr, C., ed.) Elsevier/North Holland Biomedical Press, Amsterdam, New York, pp. 491-501 (1980).
- 6 Hughes, G.J., Winterhalter, K.H. and Wilson, K.J.: HPLC in Studies of Protein Modification in: *High Pressure Liquid Chromatography in Protein and Peptide Chemistry* (Lottspeich, F., Henschen, A. and Hupe, K.-P., eds.) Walter de Gruyter, Berlin and New York (1981), in the press.
- 7 Wilson, K.J., Berchtold, M., Honegger, A. and Hughes, G.J.: The Use of HPLC in Peptide/Protein Chemistry in: *High Pressure Liquid Chromatography in Protein and Peptide Chemistry* (Lottspeich, F., Henschen, A. and Hupe, K.-P., eds.) Walter de Gruyter, Berlin and New York (1981), in the press.
- 8 Hughes, G.J., Winterhalter, K.H. and Wilson, K.J.: High-Performance Liquid Chromatography in Protein Structure Analysis: I. Amino Acid Analysis; manuscript submitted.
- 9 Wilson, K.J., Honegger, A., Stötzel, R. P. and Hughes, G.J.: The Behaviour of Peptides on Reverse-Phase Supports during High-Pressure Liquid Chromatography. *Biochem. J.* 199 (1981) 31-41.
- 10 Wilson, K.J., Honegger, A. and Hughes, G.J.: Comparison of Buffers and Detection Systems for High-Pressure Liquid Chromatography of Peptide Mixtures. *Biochem. J.* 199 (1981) 43-51.
- 11 Honegger, A., Hughes, G.J. and Wilson, K.J.: Chemical Modification of Peptides by Hydrazine. *Biochem. J.* 199 (1981) 53-59.
- 12 Hughes, G.J., De Jong, C., Fischer, R.W., Winterhalter, K.H. and Wilson, K.J.: Modification by Simetryn Sulphoxide of a Specific Thiol Group in Rat Haemoglobin. *Biochem. J.* 199 (1981) 61-67.

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.

Solid State Conformation of a Bioxirane Related to Hedamycin*

By Andreas Fredenhagen, Walter Ritter, Urs Séquin** and Margareta Zehnder**

Institut für Organische Chemie und Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

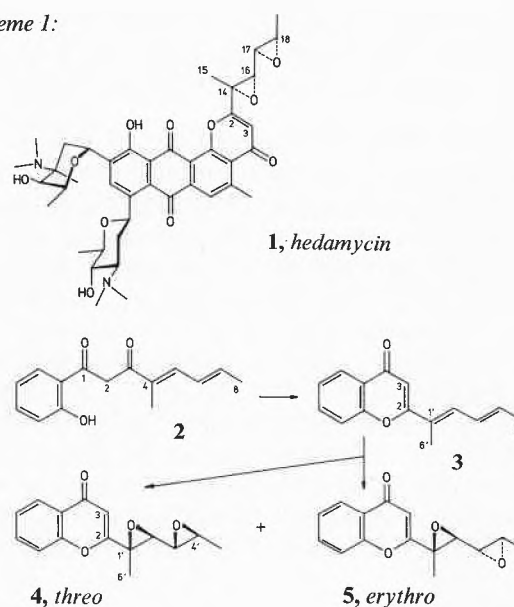
Abstract

The crystal structure of the substituted *erythro*-bioxirane **5** reveals that the solid state conformation of the carbon skeleton of this compound is very close to that of the related *threo*-bioxirane moiety in the antibiotic hedamycin (**1**).

The antibiotic hedamycin (**1**) contains the unique 1,2:3,4-diepoxy-1-methylpentyl side chain. The configurations in this fragment were recently determined by NMR spectroscopy [1], X-ray crystallography and circular dichroism [2] as 14*R*, 16*S*, 17*R*, 18*S*. That study also provided for the first time insight into the conformation of a substituted bioxirane, and, more specifically, gave the torsion angle about the interepoxide bond. The conformation proved to be such that each epoxide oxygen atom lies right above the plane of the other oxirane ring. To further investigate whether this was a feature common to all bioxiranes, and for additional spectroscopic comparisons, the synthesis of the two diastereomeric chromones **4** and **5** was undertaken (see Scheme 1)¹. Condensation of 2-hydroxyacetophenone with methyl 2-methyl-2,4-hexadienoate gave the β -diketone **2**, which, upon treatment with conc. HCl cyclized to the chromone **3** (cf. [3]). This compound was epoxidized with *m*-chloroperbenzoic acid in refluxing dichloromethane. The resulting mixture of diastereomers could be separated into the *threo*-isomer **4** (corresponding to hedamycin) and the *erythro*-compound **5** by preparative HPLC. Assignment of the configurations was straightforward by comparison of the ¹³C-NMR data of these two chromones with the data of related compounds [1]. The diastereomer **5** was crystallized from 2-methoxyethanol and subjected to an X-ray structure determination. The crystal structure is shown in Figure 1.

The solid state conformation of **5** thus revealed features a torsion angle around the interepoxide bond (C(1')-C(2')-C(3')-C(4')) of -89° , the corresponding value for

Scheme 1:



hedamycin (**1**) (C(14)-C(16)-C(17)-C(18)) is -108° . The torsion angle along the bond through which the bioxirane side chain is attached to the heterocyclic pyrone ring is -74° (C(3)-C(2)-C(1')-C(2')) in the chromone **5** with the *erythro*-bioxirane moiety and -62° (C(3)-C(2)-C(14)-C(16)) in hedamycin (**1**). Thus, the position of the bioxirane part relative to the chromone nucleus as well as the folding of the carbon chain within this bioxirane unit are almost the same in the two compounds investigated, irrespective of the relative configurations. It seems as if the substitution pattern of the carbon chain governed the overall conformation of the 1,2:3,4-diepoxy-1-methylpentyl residue, whereas the mode of attachment of the oxygen atoms to this carbon skeleton (*erythro* vs. *threo*) has only a small influence.

Experimental

(4*E*, 6*E*)-1-(2-Hydroxyphenyl)-4-methyl-4,6-octadiene-1,3-dione (**2**). To a solution of 2-hydroxyacetophenone (15 g, 110 mmol) in toluene (320 ml) was added NaH (17 g of 50% dispersion, 390 mmol) under vigorous stirring. The solution was refluxed and methyl (2*E*, 4*E*)-2-methyl-2,4-hexadienoate (17 g, 120 mmol) was added during 3 h. Refluxing was continued overnight. The mixture was cooled and poured onto 200 g of ice. The aqueous phase was washed with 200 ml of ether; the organic

* Manuscript received by the editor: July 14, 1981.

** Addresses for correspondence:

Dr. M. Zehnder, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel, Switzerland.
PD Dr. U. Séquin, Institut für Organische Chemie der Universität, St. Johannsring 19, CH-4056 Basel, Switzerland.

¹ All compounds shown in the scheme are racemic, except **1**.

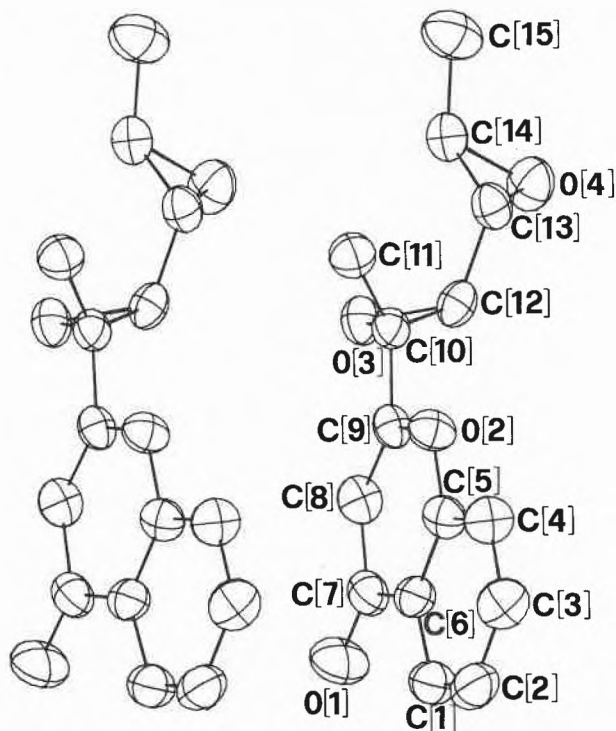


Fig. 1: ORTEP stereoplot of the *erythro*-isomer **5** with crystallographic numbering of the atoms.

layers were extracted with 100 ml of cold 2N NaOH. The combined aqueous phases were acidified with glacial acetic acid. The product that separated was extracted into two 300 ml portions of ether, which were successively washed with 10% NaHCO₃, water and sat. NaCl, then dried over Na₂SO₄. The solvent and excess 2-hydroxyacetophenone were removed *in vacuo*. A brown oil resulted (21 g) from which 5.5 g of the desired product crystallized upon addition of 10 ml of ethanol. Kugelrohr distillation (150°/0.053 mbar) gave an additional 1.5 g of **2** (total yield 7 g, 26%). Recrystallization from ethanol gave pure **2** as yellow needles mp. 98–98.5°.

C₁₅H₁₆O₃ Calc.: C 73.75, H 6.60; found: C 73.54, H 6.76. – UV (ethanol): 202 (20 500), 207s (18 800), 257 (11 000), 382 (30 300), 397s (25 800). – IR (KBr): 3020, 2960, 2920, 1600, 1550, 1480, 1430, 1380, 1365, 1345, 1325, 1300, 1280, 1235, 1195, 1160, 970, 750, 615. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃); diketone: 11.97 (s, 1H), 4.34 (s, 2H); enol: 15.13 (s, 1H), 12.13 (s, 1H), 6.40 (s, 1H); both forms: 7.85–5.95 (m, 7H), 2.00–1.87 (m, 6H).

2-[(1*E*, 3*E*)-1-Methyl-1,3-pentadienyl]-chromone (**3**). (4*E*, 6*E*)-1-(2-Hydroxyphenyl)-4-methyl-4,6-octadiene-1,3-dione (**2**) (4.9 g, 20 mmol) was suspended in 160 ml of conc. HCl containing 3 ml of methanol. The mixture was refluxed until a clear solution resulted (1.5 h). This was cooled and poured onto ice. Neutralization with 2N NaOH precipitated the product, which was extracted into ethyl acetate. The extract was washed successively with cold 2N NaOH and water, dried over Na₂SO₄ and evaporated to dryness. A solid, brown mass (4.5 g) resulted, from which 2.9 g (62%) of the chromone **3** could be crystallized with ether. Recrystallization from ether in the dark (to prevent polymerisation) gave analytically pure **3** as colorless plates mp. 93–94.5°.

C₁₅H₁₄O₂ Calc.: C 79.62, H 6.24; found: C 79.43, H 6.12. – UV (ethanol): 202.5 (32 100), 226s (12 000), 252.5 (15 200), 323 (31 300), 328 (31 600). – IR (KBr): 3060, 3040, 3000, 2960, 2930, 2910, 1640, 1630, 1610, 1600, 1555, 1460, 1400, 1380, 1350, 1330, 1250, 1225, 1210, 1130, 1060, 975, 960, 900, 840, 785, 780, 760, 675, 605. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 8.17 (dxd, 1H), 7.8–7.2

(m, 3H), 7.18 (d br, 1H), 6.52 (dxd, 1H), 6.40 (s, 1H), 6.13 (dxq, 1H), 2.05 (s, 3H), 1.92 (d, 3H). – ¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃): 178.1s, 164.1s, 155.8s, 137.3d, 133.4d (2C), 127.5d, 125.3d, 124.5d, 124.5s, 123.7s, 117.7d, 107.2d, 18.9q, 12.6q.

2-[(1*R**, 2*S**, 3*R**, 4*S**)-1,2:3,4-Diepoxy-1-methylpentyl]-chromone (**4**) and 2-[(1*R**, 2*S**, 3*S**, 4*R**)-1,2:3,4-diepoxy-1-methylpentyl]-chromone (**5**). To a dried solution of *m*-chloroperbenzoic acid (12.7g, 90%, 66 mmol) in 190 ml of dichloromethane was added 2-[(1*E*, 3*E*)-1-methyl-1,3-pentadienyl]-chromone (**3**, 4.5 g, 20 mmol). The solution was refluxed for 3 d. After cooling, the precipitate was filtered off and the filtrate was washed successively with 100 ml each of 10% Na₂SO₃, cold 0.5N NaOH, water and sat. NaCl. After drying and evaporation of the solvent 5 g of a brownish syrup resulted, which according to HPLC consisted of a mixture of the two diastereomers **4** and **5**, together with ca. 5% of unidentified side products. The chromones **4** and **5** could be separated by preparative HPLC (DuPont 830, column 250 × 25 mm, LiChrosorb Si 60 7 μm, 69 bar, 6% 2-propanol in hexane). The yield was 1.43 g (27.7%) of **5** (*k'* = 1.91) and 1.59 g (30.8%) of **4** (*k'* = 2.68). Recrystallization gave analytically pure compounds.

Characterization of the *threo*-isomer **4**: colorless needles from ethanol, mp. 122.5–123°. C₁₅H₁₄O₄ Calc.: C 69.76, H 5.46; found: C 69.78, H 5.58. – UV (ethanol): 227 (23 800), 247s (9800), 258s (8700), 296 (7700), 300s (7500). – IR (KBr): 3060, 2970, 2920, 1670, 1610, 1465, 1385, 1370, 1365, 1130, 1120, 1075, 1050, 1010, 975, 890, 870, 860, 840, 780, 750, 700, 675. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 8.15 (d br, 1H), 7.8–7.25 (m, 3H), 6.40 (s, 1H), 3.07 (d, 1H), 3.05 (qxd, 1H), 2.79 (dxd, 1H), 1.81 (s, 3H), 1.42 (d, 3H). – ¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃): 177.5s, 166.4s, 156.1s, 133.8d, 125.5d, 125.3d, 123.8s, 118.0d, 107.6d, 63.6d, 57.6s, 55.4d, 51.7d, 17.1q, 14.7q.

Characterization of the *erythro*-isomer **5**: colorless needles from ethanol, mp. 132–133°. C₁₅H₁₄O₄ Calc.: C 69.76, H 5.46; found: C 69.66, H 5.53. – UV (ethanol): 227 (23 100), 247s (9900), 258s (8700), 296 (7600), 300s (7500). – IR (KBr): 2990, 2970, 2930, 1660, 1605, 1465, 1390, 1370, 1130, 1090, 1020, 975, 950, 905, 870, 860, 850, 835, 780, 760, 640. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 8.15 (d br, 1H), 7.8–7.25 (m, 3H), 6.40 (s, 1H), 3.12 (qxd, 1H), 3.00 (d, 1H), 2.75 (dxd, 1H), 1.81 (s, 3H), 1.37 (d, 3H). – ¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃): 177.6s, 166.3s, 156.1s, 133.8d, 125.6d, 125.3d, 123.9s, 117.9d, 107.7d, 63.1d, 57.8s, 55.2d, 53.5d, 17.0q, 14.5q.

X-ray structure determination of **5**.

The crystallographic data of the diastereomer **5** are: orthorhombic, space group P2₁2₁2₁, lattice constants a = 24.647(2), b = 11.280(5), c = 4.517(2), D_{obs} = 1.359, D_{calc} = 1.36 g/cm³ for Z = 4. Intensities of 1338 independent reflexions were collected (θ/2θ scan mode) in the range 2° < θ < 26° with a Philips PW-1100 diffractometer equipped with a fine focus molybdenum tube using MoK_α (λ = 0.71069 Å). No correction for absorption was applied. The structure was solved by direct methods using the program MULTAN-80 [4]. Scattering factors for neutral atoms including anomalous dispersion were taken from Cromer et al. [5]. The 1141 reflexions with (F_o) > 2σ (F_o) were included in the anisotropic refinements using the program SHELX-76 [6]. All protons of the molecule were localized. A final difference Fourier map showed no electron density peak higher than 0.3 e/Å³ and the final R-index was 0.057 (R = Σ ||F_o| - |F_c|| / Σ |F_o|). Figure 1 shows an ORTEP plot of the stereopair view and the crystallographic numbering scheme. Atomic positional and thermal parameters, as well as interatomic distances and bond angles have been deposited in the Cambridge Data Base; they can also be ordered from one of the authors (M. Z.).

Acknowledgement

This work was supported by the Swiss National Science Foundation (project no. 2.122-0.78).

References

- 1 M. Ceroni and U. Séquin: Tetrahedron Letters (1979) 3703.
- 2 M. Zehnder, U. Séquin and H. Nadig: Helv. Chim. Acta 62 (1979) 2525.
- 3 J. Koo: J. Org. Chem. 26 (1961) 2440.
- 4 P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq and M. M. Woolfson, University of York, UK.
- 5 D. T. Cromer and J. B. Mann: Acta cryst. A 24 (1968), 321; D. T. Cromer and D. Libermann: J. chem. phys. 53 (1970) 1891.
- 6 G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, FRG.

Push-Pull-Diacetylene*, **

Urs Stämpfli*** und Markus Neuenschwander****

Institut für Organische Chemie, Universität Bern, CH-3012 Bern, Freiestrasse 3

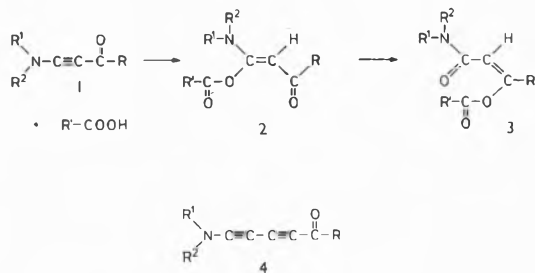
Abstract

The first synthesis of push-pull-diacetylenes of type 4 is described. Reaction of perchloro-butenine (13) with 2 equivalents of dialkylamine, followed by filtration and dechlorination by means of 2 equivalents of butyllithium gives lithium-dialkyl-amino-dynes (15). Final acylation of these intermediates leads to push-pull-diacetylenes 4b, 4c and 4d in good yields. The method allows the introduction of both push- and pull-substituents in a simple one-pot-procedure.

1. Einleitung

Acetylene mit Elektronen-Donator- und Elektronen-Akzeptorgruppen (Push-Pull-Acetylene 1) sind seit etwa 15 Jahren Gegenstand intensiver chemischer und spektroskopischer Untersuchungen [1, 3]. Mit der erstmaligen Synthese dieser Verbindungen [4] war die Absicht verbunden, durch Push-Pull-Gruppen stabilisierte Cyclobutadiene herzustellen [5]. In der Zwischenzeit ist eine ansehnliche Zahl von Syntheseverfahren entwickelt worden [6–10]. Eine der wichtigsten Anwendungen von Push-Pull-Acetylenen besteht in der Addition von Carbonsäuren, die nicht bei den Michael-Addukten 2 stehen bleibt, sondern im Zuge einer innermolekularen Umacylierung zu den Enolestern 3 führt [11]. Da solche Enol-ester acylierende Eigenschaften besitzen, sind sie und damit die Push-Pull-Acetylene 1 [12] in letzter Zeit

Schema 1:



* Eingegangen am 15. Juli 1981.

** 18. Mitt. über Aminoacylderivate. 17. Mitt. [1].

*** Teil der Dissertation [2].

**** Korrespondenzautor Prof. Dr. M. Neuenschwander.

erfolgreich zur selektiven und weitgehend racemisierungsfreien Synthese von Peptiden herangezogen worden [13, 14].

Push-Pull-Diacetylene (4) sind sowohl von theoretischem wie von präparativem Interesse: Spektroskopische Untersuchungen würden darüber Aufschluss geben, welchen Einfluss verschiedene Donator- und Akzeptorgruppen auf die Ladungsverteilung des Diinsystems ausüben. – Additionen von Elektrophilen könnten zu präparativ und mechanistisch interessanten Umlagerungen Anlass geben. Schliesslich ist denkbar, dass sich Diacetylene des Typs 4 in Analogie zu Aryl- und Alkyl-diinen [15] im kristallinen Zustand zu hochgeordneten Polyenen mit attraktiven Eigenschaften überführen lassen.

Wir berichten im folgenden über die erste erfolgreiche Synthese von Push-Pull-Diacetylenen 4.

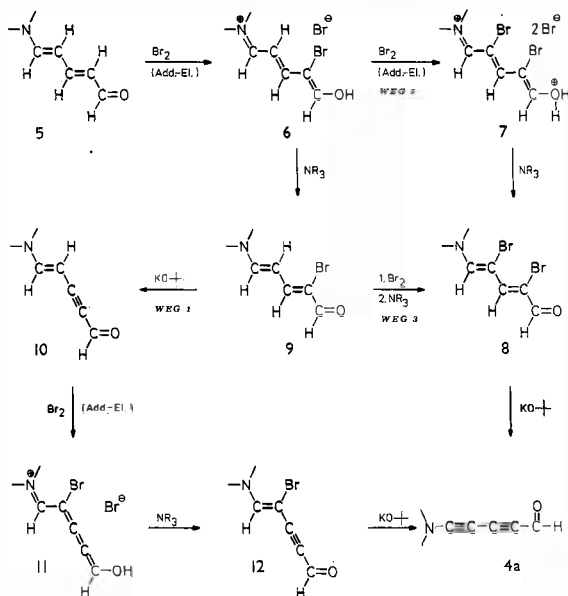
2. Syntheseversuch durch Bromierung /

Dehydrobromierung von 5-Dimethylamino-pentadienal

In Erweiterung der von Hafner und Neuenschwander [4] entwickelten Methode zur Synthese von Push-Pull-Acetylenen wurde zunächst versucht, das nach Zincke [16] und nach König [17] durch Pyridin-Ringspaltung leicht zugängliche 5-Dimethylamino-pentadienal über eine Bromierungs-Dehydrobromierungs-Sequenz in Dimethylaminopentadiinal (4a) überzuführen. Schema 2 fasst mehrere Varianten dieser Reaktionssequenz zusammen. Die Bromierung des Pentadienals 5 führt – völlig analog zur Bromierung von 3-Dimethylamino-acrolein – mit hoher Ausbeute zum 2-Brom-pentadienal 9. In Übereinstimmung mit mechanistischen Überlegungen wird Brom regioselektiv auf C-2 übertragen. Auch die nachfolgende Eliminierung von HBr bietet keine Probleme und führt nach Weg 1 mit guter Ausbeute zum Push-Pull-Enin 10. Wegen der hohen thermischen Instabilität der wichtigen Zwischenstufe 10 scheiterte jedoch der Versuch, die Reaktionsfolge 10 → 12 → 4a zu verwirklichen. Ebenso misslang die direkte zweifache Bromierung 6 → 8 nach Weg 2.

Nach vielen Misserfolgen konnte die Reaktionssequenz 5 → 9 → 8 durch Tieftemperatur-Bromierung von 9 bei

Schema 2: Versuche zur Synthese von **4a** durch Bromierung / Dehydrobromierung von **5**



-80° verwirklicht werden (*Weg 3*). Damit war die für die Synthese des Push-Pull-Diacetyls zentrale Zwischenstufe **8** mit 57% Ausbeute zugänglich geworden.

Leider scheiterten alle Versuche zur Isolierung des Push-Pull-Diacetyls **4a**: wohl liessen sich bei der schonenden Umsetzung des Dibromids **8** mit verschiedenen Basen zwei Äquivalente HBr abspalten, doch wurden selbst bei schonender Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nur Polymere isoliert.

Die Struktur der isolierten Push-Pull-Systeme wird durch die spektroskopischen Daten gesichert. Insbesondere weisen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren auf eine erhöhte negative Ladungsdichte von C_2 und C_4 hin. Aus den gemessenen vicinalen ^1H - ^1H -Kopplungskonstanten geht die *all-trans*-Anordnung des Polyengerüsts hervor; ferner ergaben sich aus den ermittelten Sätzen der Kopplungskonstanten $J_{2,3} \approx 14,4$ Hz, $J_{3,4} \approx 11,6$ Hz und $J_{4,5} \approx 12,5$ Hz (vgl. Tabelle 1) Hinweise darauf, dass bei Push-Pull-Dienen immer noch eine gewisse Bindungs-

Tabelle 1: ^1H -NMR-Signallagen (δ -Werte in CDCl_3) und Kopplungskonstanten (in Hz) der Push-Pull-Systeme **5**, **9**, **10** und **8**.

	5	9	10	8
H_1	9,32	9,03	9,01	9,03
H_2	5,81	—	—	—
H_3	7,15	7,45	—	7,98 ^a
H_4	5,27	5,52	4,21	—
H_5	6,85	7,16	6,95	7,42 ^a
$J_{1,2}$	8,3	—	—	—
$J_{2,3}$	14,4	—	—	—
$J_{3,4}$	11,6	11,6	—	—
$J_{4,5}$	12,4	12,4	13,0	—

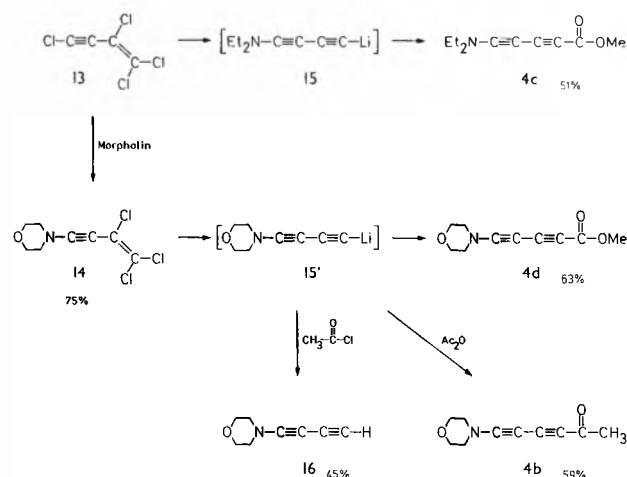
^a Zuordnung nicht völlig gesichert

längenalternanz festzustellen ist. Allerdings ist im Vergleich zu Trienen ein teilweiser Ausgleich der Bindungslängen zu beobachten.

3. Synthese von Push-Pull-Diacetylenen aus Lithium-diiinaminen¹

Ein wichtiger Schlüssel zur Synthese von Push-Pull-Diacetylenen ist die Beobachtung von *Roedig* und *Foure* [18], dass sich Perchlorbutenin **13** mit sekundären aliphatischen Aminen überraschend leicht zu Trichloräthyleninaminen umsetzt². Die Enthalogenerung dieser Eninamine des Typs **14** könnte nämlich ähnlich leicht verlaufen wie bei Trichlorenaminen, die als Vorstufen von Inamin-Lithiumverbindungen, und damit von Push-Pull-Acetylenen, wichtig sind [7, 8].

Schema 3: Realisierte Synthese von Push-Pull-Diacetylenen



Unsere Untersuchungen zeigen, dass Push-Pull-Diacetylene **4** auf diesem Weg überraschend einfach zugänglich sind: Perchlorbutenin wird nach *Roedig* [18] mit 2 Moläquivalenten des gewünschten Amins bei Raumtemperatur umgesetzt, vom gebildeten Niederschlag des Dialkylammonium-hydrochlorids abfiltriert und bei -30°C mit 2 Moläquivalenten *n*-Butyllithium enthalogeniert. Acylierung des intermediär gebildeten Lithium-diiinamins **15** bzw. **15'** mit dem geeigneten Acylierungsmittel führt mit guten Ausbeuten zu Push-Pull-Diacetylenen **4**.

So erhält man durch Umsetzung der Lithium-diiinamine **15** und **15'** mit Chlorameisensäure-methylester die Push-Pull-Diacetylene **4c** und **4d**, während Acylierungsversuche mit Acetylchlorid zum Diinamin **16** führen. Offenbar reagiert das gebildete Lithiumdiacetylid gegenüber Acetylchlorid nicht als Nucleophil, sondern als Base. Diese Schwierigkeit kann mittels Acetanhydrid umgangen werden, so dass auch 6-Morpholino-hexadiin-2-on **4b** mit guten Ausbeuten zugänglich wird.

¹ Wir danken Herrn Dozent Dr. G. Himbert für anregende Diskussionen, und insbesondere für den Hinweis auf [18].

² Ausbeuten nicht optimiert.

Die Struktur der gewonnenen Push-Pull-Diacetylene **4** wird durch die analytischen und spektroskopischen Daten belegt (Tabelle 2). Dabei zeichnen sich die IR-Spektren durch eine sehr intensive $C\equiv C$ -Streckschwingung im Bereiche von 2180 bis 2200 cm^{-1} aus. In den UV-Spektren (CH_3CN) absorbiert die kurzwellige schmale und intensive Bande bei 214–218 nm, während sich die sehr breite langwellige Bande mit Maxima um 300 nm bis gegen 400 nm erstreckt und für die blassgelbe Farbe der Diacetylene **4** verantwortlich ist.

Die vorliegenden Resultate zeigen, dass Lithium-dialkylaminodiacetylide (**15**) aussichtsreiche Vorstufen zur Synthese von Push-Pull-Diacetylenen sind. Das von Perchlorbutenin (**13**) ausgehende Verfahren zeichnet sich grundsätzlich durch eine grosse Variationsbreite aus, indem sowohl die Dialkylaminogruppe wie die Carboxylfunktion gegen Ende der Synthese ins Molekül eingeführt werden. Die Sequenz **13** \rightarrow **15** \rightarrow **4** ist präparativ

Tabelle 2: Spektroskopische Daten der isolierten Push-Pull-Diacetylene^a

Acetylen (Smp.)	¹ H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)	IR (CCl_4) $\nu C\equiv C$ (cm^{-1}) $\nu C=O$	UV (CH_3CN) λ_{max} (ϵ)
4b (73–74 °C)	3,78/m/4H	2185 (vs)	214 (20380)
	3,30/m/4H	1660 (s)	274 (5700) ^b
	2,32/s/3H		326 (10980) ^b
4c (–)	3,77/s/3H	2190 (vs)	213 (37700)
	3,10/q (J=7)/4H	1704 (s)	305 (10280) ^b
	1,23/t (J=7)/6H		318 (11150) ^b
4d (95–96 °C)	3,76/m/total 7H	2200 (vs)	218 (22890)
	darin 3,76/s/3H	1709 (s)	302 (9160) ^b
	3,23/m/4H		314 (9560) ^b

^a m = Multiplett, q = Quartett, s = Singulett, t = Triplett, (vs) = sehr stark, (s) = stark.

^b Sehr breite Bande mit langwelliger und kurzwelliger Schulter und Ausläufer bis 400 nm.

sehr einfach und dürfte deshalb zur Synthese einer grossen Zahl verschieden substituierter Push-Pull-Diacetylene **4** geeignet sein.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekte Nr. 2-009.078 und 2-621.080) für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 M. Neuenschwander und U. Stämpfli: *Chimia* 33 (1979) 439; dort weitere Zitate.
- 2 U. Stämpfli: Dissertation, Universität Bern (1981).
- 3 H.-J. Gais, K. Hafner und M. Neuenschwander: *Topics in Current Chemistry*, in Vorbereitung.
- 4 K. Hafner und M. Neuenschwander: *Angew. Chem.* 80 (1968) 443; *Angew. Chem. Internat. Edit.* 7 (1968) 459.
- 5 R. Gompfer und G. Seybold: *Angew. Chem.* 80 (1968) 804; M. Neuenschwander und A. Niederhauser: *Chimia* 22 (1968) 491.
- 6 R. Buijle und H. G. Viehe: *Tetrahedron* 25 (1969) 3447.
- 7 J. Ficini: *Tetrahedron* 32 (1976) 1449.
- 8 M. E. Kuehne und P. J. Sheeran: *J. Org. Chem.* 33 (1968) 4406; G. Himbert und M. Regitz: *Synthesis* 1972, 571.
- 9 G. Himbert: *Angew. Chem.* 91 (1979) 432; *Angew. Chem. Internat. Edit.* 18 (1979) 405.
- 10 T. Sasaki und A. Kojima: *J. Chem. Soc. (C)* 1970, 476.
- 11 M. Neuenschwander und K. Hafner: *Angew. Chem.* 80 (1968) 444; A. Niederhauser und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1318.
- 12 U. Lienhard, H. P. Fahrni und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1609.
- 13 H. J. Gais: *Angew. Chem.* 90 (1978) 625.
- 14 U. Lienhard, H. P. Fahrni und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2437.
- 15 G. Wegner: *Chimia* 28 (1974) 475.
- 16 T. Zincke und W. Würker: *Liebigs Ann. Chem.* 338 (1904) 121, 127; Übersicht vgl. J. Becker: *Synthesis* 1980, 589.
- 17 W. König: *J. prakt. Chemie* 69 (1904) 105; 70 (1904) 19.
- 18 A. Roedig und M. Fouré: *Chem. Ber.* 109 (1976) 2159.

Séparation et Dosage d'Anions Inorganiques dans les Eaux Naturelles par Chromatographie Ionique et Détection Conductimétrique*

S. Dogan et W. Hærdis**

Département de Chimie minérale, analytique et appliquée de l'Université,
Section de Chimie, Sciences II, CH-1211 Genève 4

Abstract

The determination of inorganic anions in natural waters often requires sensitive tools as they are present at trace levels. This can however be achieved by means of high performance ion-exchange chromatography. In this work the possibility of using a system without a suppressor column for its analysis has been described. The sensitivity of this technique is chiefly dependent on the relative conductance of the anion with respect to the eluant. The detection limit of the method under optimal pH and eluant concentration is of the order of 0.1–0.2 ppm (Injection volume = 0.2 ml) for most of the anions (HCOO^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) except H_2PO_4^- and HCO_3^- (4–5 ppm). This limit can be improved further by a factor of 10–50 depending on the injection volume using a preconcentration column. Application of this technique to inorganic anion analysis in rain water, various mineral waters, domestic water supply, lake waters and interstitial waters (sediments) has been reported.

1. Introduction

La détermination de certains anions inorganiques dans les eaux naturelles nécessite souvent des techniques sensibles en raison de leur faible concentration. De plus, les méthodes classiques conventionnelles sont relativement longues et font intervenir de nombreux réactifs et manipulations qui sont à l'origine de diverses sources d'erreurs (par exemple: SO_4^{2-} par turbidimétrie; PO_4^{3-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- par spectrophotométrie; HCO_3^- par volumétrie). D'autre part, les interférences ne sont pas négligeables selon la nature de l'échantillon.

Avec le développement récent de la chromatographie liquide haute performance (CLHP) ainsi que la synthèse de phases stationnaires à grande résistance mécanique, il est actuellement possible d'effectuer la séparation rapide d'anions (ou de cations) aussi bien inorganiques qu'organiques. La détection s'effectue au moyen d'un conductimètre, particulièrement bien adapté à la détection des ions.

La séparation s'effectue donc sur une résine échangeuse d'anions et elle dépend des propriétés acido-basiques, de la charge et de la dimension de la molécule d'une part, du choix de l'éluant et de la réactivité (capacité d'échange) de la résine d'autre part. Avec des conditions appropriées, on peut déterminer quantitativement H_2PO_4^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et HCO_3^- en moins de 20 minutes au moyen d'une seule injection. D'autre part, un des avantages non négligeables est de pouvoir injecter

directement une solution aqueuse ou un échantillon d'eau naturelle sans aucun traitement préalable.

La littérature fait mention de divers travaux décrivant des applications de la chromatographie ionique. *Jardy et Rosset* [1], *Rich et Wetzel* [2], *Small et al.* [3], *Molnar et al.* [4] décrivent la technique en utilisant une colonne de suppression (système Dionex) permettant de diminuer la conductance de l'éluant. De ce fait, une plus grande sensibilité est obtenue. Ils démontrent la possibilité de détection de l'ordre de quelques ppb pour certains anions. Cependant, d'autres auteurs, notamment *Gjerde et al.* [5–7] et *Fritz et al.* [8] ont montré la possibilité d'utiliser un système sans colonne de suppression (système Wescan) tout en permettant de mesurer des concentrations relativement faibles. C'est une technique simple utilisant une résine échangeuse d'anions à faible capacité d'échange d'une part et un éluant suffisamment dilué permettant ainsi d'obtenir un bruit de fond relativement faible (faible conductance due au solvant) d'autre part. Le système peut être équipé d'une colonne de préconcentration afin d'augmenter la sensibilité des dosages. Dans ce travail, nous avons utilisé le système Wescan [9] et montré quelques applications à l'analyse des eaux.

2. Partie pratique

Appareillage

- colonne analytique à résine échangeuse d'anions Vydac 302 IC (Wescan 269-001), 250 × 4,6 mm
- précolonne (Wescan 269-003)
- détecteur conductimétrique (Wescan, model 213)
- vanne d'injection (Rheodyne 7125)
- pompe Milton-Roy (Model 396 simplex) avec «pulse dampener»

La colonne analytique et la cellule conductimétrique sont thermostatées à 30 °C.

Réactifs

- Solvant éluant: hydrogénophthalate de sodium, en général $4 \cdot 10^{-3}$ M. (A partir de l'acide phtalique le pH voulu est ajusté avec NaOH, puis dégazé par ultrason.)
- Les solutions standards sont préparées en utilisant des sels de sodium ou de potassium. Les dilutions sont effectuées avec de l'eau déminéralisée et filtrées sur millipore à 0,2 μm comme les échantillons à analyser.

3. Résultats et discussion

3.1 Influence du pH de l'éluant

La fig. 1 représente un exemple de chromatogramme d'un mélange de H_2PO_4^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et HCO_3^- à pH 3,9 et 5,1

* Reçu le 24 juillet 1981.

** Prof. W. Hærdis, auteur à qui la correspondance devrait être adressée.

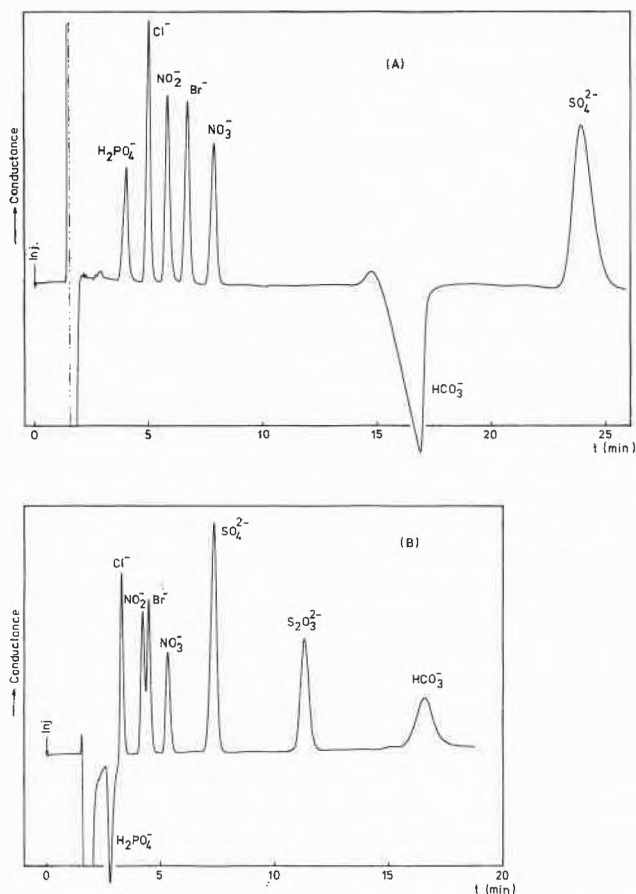


Fig. 1: Séparation et détection conductimétrique de quelques anions par CLHP. Éluant: Hydrogénophthalate de sodium: $4 \cdot 10^{-3}$ M. pH de l'éluant: (A) 3,9; (B) 5,1. Débit de l'éluant: 2,0 ml/min. Volume d'injection: 0,2 ml. Echelle d'enregistrement: 5 mV. $H_2PO_4^-$: 38 ppm, Cl^- : 9,0 ppm, NO_2^- : 13,0 ppm, Br^- : 17,2 ppm, NO_3^- : 13,7 ppm, SO_4^{2-} : 29,0 ppm, $S_2O_3^{2-}$: 21,4 ppm, HCO_3^- : valeur du blanc.

Les temps de rétention (t_R), donc une bonne séparation, dépendent beaucoup du pH de l'éluant. Pour la même concentration en phthalate ($4 \cdot 10^{-3}$ M), on constate que (Tableau 1) avec de faibles augmentations du pH, les temps de rétention diminuent sensiblement et la séparation devient mauvaise. Ceci est dû à une cinétique d'échange plus rapide entre le phthalate et les anions au niveau de la résine. En effet, la concentration de phthalate «libre» augmente lorsque le pH augmente; donc faible complexation du phthalate par le proton, ce qui favorise la cinétique d'échange (constantes acide-base de l'acide phthalique $K_{ab}^1 = 1,3 \cdot 10^{-3}$ et $K_{ab}^2 = 3,9 \cdot 10^{-6}$ et le coefficient de complexation avec H^+ : $\alpha = 36,5$ à pH 3,9 et $\alpha = 1,20$ à pH 6,1). Les temps de rétention relatifs (t_R) dans le tableau 1 pour quelques anions les plus courants.

Cependant, nous avons remarqué que ces temps varient quelque peu d'une colonne à l'autre (donc importance du remplissage).

Tableau 1: Temps de rétention relatifs aux différents pH (éluant: hydrogénophthalate de sodium $4 \cdot 10^{-3}$ M, débit de l'éluant: 2,0 ml/min)

anion	t_R (min)			
	pH: 3,9	pH: 4,6	pH: 5,1	pH: 6,1
$HCOO^-$	4,0	3,8	3,2	2,9
$H_2PO_4^-$	4,1	3,2 (nég)*	2,8 (nég)*	2,8 (nég)*
Cl^-	5,0	3,8	3,2	2,9
NO_2^-	5,8	4,9	4,2	3,7
Br^-	6,7	5,2	4,4	3,9
NO_3^-	7,8	6,2	5,3	4,7
SO_4^{2-}	23,8	11,3	7,3	5,3
$S_2O_3^{2-}$	—	17,6	11,2	8,1
HCO_3^-	16,9 (nég)*	19,2	16,5	—

(nég)*: pic négatif

D'autre part, le pH intervient au niveau de la conductance de l'éluant (bruit de fond) puisque la mesure conductimétrique se fait par rapport à la conductance de l'éluant. L'acide phthalique est moins conducteur avec augmentation de la concentration de H_3O^+ (complexation). Ainsi, par exemple, $H_2PO_4^-$ donne un pic positif à pH 3,9 ($H_2PO_4^-$ plus conducteur que l'éluant) et des pics négatifs à des pH supérieurs. Le même cas, mais inversé, se manifeste pour HCO_3^- .

3.2 Influence de la concentration de l'éluant

La concentration de l'éluant joue également un rôle important sur les temps de rétention et sur la sensibilité du dosage de certains anions (hauteur de pics plus grande). En effet, les temps de rétention diminuent avec l'augmentation de la concentration de l'éluant (mauvaise séparation). Mais la hauteur des pics pour des anions tels que SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, et HCO_3^- augmente considérablement avec une faible augmentation de la concentration du phthalate (environ 2 fois pour $5-6 \cdot 10^{-3}$ M en phthalate).

3.3 Linéarité et limite de sensibilité

La fig. 2 représente les pics obtenus pour différentes concentrations de Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- et SO_4^{2-} à pH 4,6.

On constate une linéarité satisfaisante aussi bien en mesurant la hauteur que la surface des pics.

La limite de dosage dans des conditions optimum de pH et de concentration de l'éluant est de l'ordre de 0,1–0,2 ppm (à l'exception de $H_2PO_4^-$ et HCO_3^- : 4–5 ppm) avec un volume d'injection de 0,2 ml. En utilisant la colonne de préconcentration prévue dans le système ces limites peuvent être abaissées d'un facteur 10 à 50 selon le volume injecté (2 à 10 ml).

4. Applications

Nous avons appliqué cette technique chromatographique à l'analyse des anions dans des échantillons d'eaux d'origines diverses: eau du réseau de distribution,

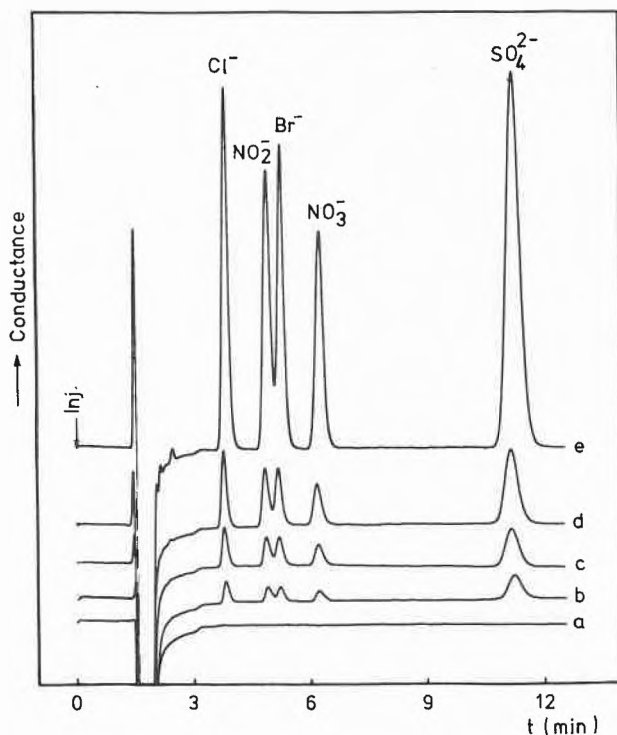


Fig. 2: Séparation et détection conductimétrique pour différentes concentrations de Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- et SO_4^{2-} . Eluant: hydrogénophthalate de sodium: $4 \cdot 10^{-3}$ M. pH: 4,6. Débit: 2,0 ml/min. Volume d'injection: 0,2 ml. Echelle d'enregistrement: 5 mV.

(a) blanc (eau millipore)

(b) Cl^- : 0,45 ppm; NO_2^- : 0,65 ppm; Br^- : 0,86 ppm; NO_3^- : 0,69 ppm; SO_4^{2-} : 1,45 ppm.

(c) Cl^- : 0,90 ppm; NO_2^- : 1,30 ppm; Br^- : 1,72 ppm; NO_3^- : 1,37 ppm; SO_4^{2-} : 2,9 ppm.

(d) Cl^- : 1,8 ppm; NO_2^- : 2,60 ppm; Br^- : 3,44 ppm; NO_3^- : 2,74 ppm; SO_4^{2-} : 5,8 ppm.

(e) Cl^- : 9,0 ppm; NO_2^- : 13,0 ppm; Br^- : 17,2 ppm; NO_3^- : 13,7 ppm; SO_4^{2-} : 29,0 ppm.

eaux minérales en bouteilles, eau de pluie, eau de lac, eaux interstitielles (sédiments). La fig. 3 représente l'analyse de l'eau potable (eau du réseau à Genève). Nous avons obtenu: $|\text{Cl}^-| = 4,9$ ppm, $|\text{NO}_3^-| = 2,2$ ppm, $|\text{SO}_4^{2-}| = 48$ ppm et $|\text{HCO}_3^-| = 130$ ppm. Ces valeurs correspondent bien à celles données par le Service des Eaux qui applique des méthodes conventionnelles (volumétriques, spectrophotométriques). Le Tableau 2 donne la concentration de Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} et HCO_3^- dans des échantillons d'eaux prélevées dans quelques fontaines (canton de Genève), alimentées en eau souterraine ou par l'eau du réseau. Certaines eaux sont déclarées «non potables» en raison de leur mauvaise qualité du point de vue bactériologique.

Nous avons également effectué des analyses de plusieurs eaux minérales (vendues dans le commerce). A l'exception de quelques cas les résultats obtenus s'accordaient bien à ceux certifiés.

Tableau 2. Concentration en ppm de Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} et HCO_3^- dans quelques sources (canton de Genève), juin 1981

Lieu de prélèvement	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
Réseau de la Société des Eaux d'Arve	6,5	5,6	48,7	175
Réseau du Service Industriel Veyrier	5,0	2,4	47,9	108
Hermance (source ferrugineuse)	8,6	6,7	49,2	192
Soral («non potable»)	5,4	<0,1	87,9	275
Sézeznin («non potable»)	18,6	37,4	73,1	310
Sézeznin («non potable»)	26,4	44,1	79,8	320
Dardagny («non potable»)	5,2	2,9	49,8	109
Choulex («non potable»)	20,3	14,8	741,4	229
Cologny	7,1	6,3	47,5	182

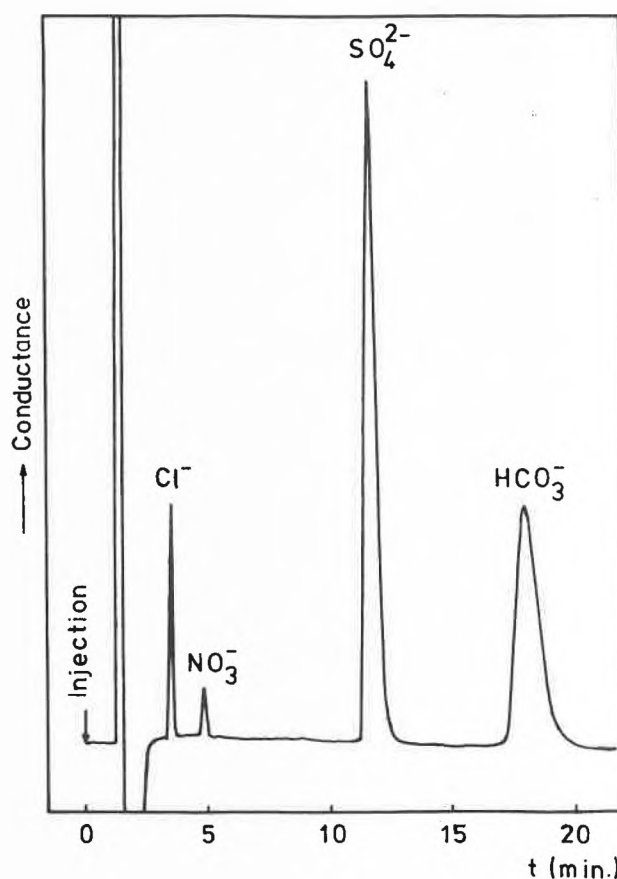


Fig. 3: Chromatogramme d'une eau potable (réseau genevois); pH: 4,5. Eluant: hydrogénophthalate de sodium: $4 \cdot 10^{-3}$ M. pH: 4,5. Débit: 2,0 ml/min. Volume d'injection: 0,2 ml. Echelle d'enregistrement: 5 mV.

La fig. 4 représente le chromatogramme d'un échantillon d'eau de pluie. Les teneurs dépendent, bien entendu, du lieu de prélèvement et surtout de la fréquence des précipitations.

D'autre part, l'analyse de Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} dans l'air (sous forme de HCl , NO_2 et SO_2) est également possible après barbotage de l'air dans une trappe contenant une solution de H_2O_2 (1-3%). Des essais ont montré que

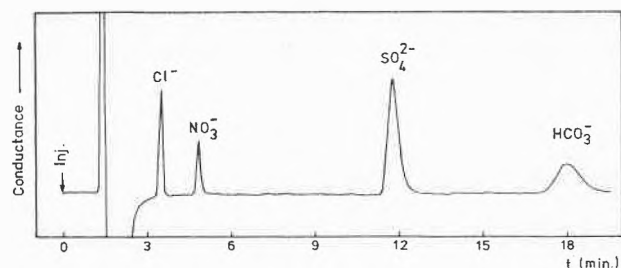


Fig. 4: Analyse d'un échantillon d'eau de pluie (région genevoise; prélèvement: 7 octobre 1980). Eluant: hydrogénophthalate de sodium: $4 \cdot 10^{-3}$ M. pH : 4,5. Débit: 2,0 ml/min. Volume d'injection: 0,2 ml. Echelle d'enregistrement: 5 mV. Concentrations détectées: Cl^- : 3,7 ppm; NO_3^- : 4,2 ppm; SO_4^{2-} : 13,9 ppm; HCO_3^- : 27 ppm.

l'exactitude du dosage dépend principalement de l'efficacité du système de barbotage et du débit de barbotage (donc du temps et de la surface de contact solution-air).

5. Conclusion

La technique proposée nous permet de déterminer les anions les plus fréquemment rencontrés dans les eaux naturelles et ceci dans un temps relativement court avec un appareillage simple. La sensibilité dépend principalement de la conductance relative des anions par rapport à

celle de l'éluant. La séparation des anions, ayant un temps de rétention relativement petit, est fortement influencée par la granulométrie de la résine donc du nombre de plateau théorique, du pH et de la concentration de l'éluant. La technique convient bien pour l'analyse en routine, dans le cadre du contrôle de la qualité des eaux. Cette technique permet également l'étude de l'évolution de certains anions dans un milieu aquatique aussi bien au niveau de l'eau elle-même qu'au niveau des sédiments (eaux intersticielles) [10].

References

- 1 A. Jardy et R. Rosset: *Analisis* 7 (1979) 259.
- 2 W. E. Rich et R. A. Wetzel: *Actualité chimique*, juin-juillet 1980, 51.
- 3 H. Small, T. S. Stevens and W. C. Bauman: *Anal. Chem.* 47 (1975) 1801.
- 4 I. Molnar, H. Knauer and D. Wilk: *J. Chromatogr.* 201 (1980) 225.
- 5 D. T. Gjerde, J. S. Fritz and G. Schmuckler: *J. Chromatogr.* 186 (1979) 509.
- 6 D. T. Gjerde, G. Schmuckler and J. S. Fritz: *J. Chromatogr.* 187 (1980) 35.
- 7 D. T. Gjerde and J. S. Fritz: *J. Chromatogr.* 176 (1979) 199.
- 8 J. S. Fritz, D. T. Gjerde and R. M. Becker: *Anal. Chem.* 52 (1980) 1519.
- 9 P. Bucher AG, Bâle.
- 10 J. Garcia et W. Hårdi: travaux en cours (communication personnelle, 1981).

Vortragsreferate

Chemische Gesellschaft Zürich

24. Juni 1981

Prof. Dr. B. Gutte, Biochemisches Institut der Universität Zürich, Zürichbergstrasse 4, 8028 Zürich

Solid phase peptide synthesis: how pure are the products, which applications are feasible?

Chemical peptide synthesis pursues two main goals. One is the study of structure-function relationships of peptides or protein fragments; the second, more ambitious one, is the preparation of products that may be of medical interest. With a few exceptions, polypeptides within the reach of the synthetic chemist are limited in size to approximately 50 amino acid residues for chemical reasons. Peptide synthesis in solution yields pure protected intermediates that can be assembled to larger protected segments of a polypeptide chain. However, the poor solubility of these larger protected segments in many solvents bears heavily on the yield of the target product. The solid phase method [1, 2] introduced by Merrifield in 1963 overcomes this difficulty by the use of organic solvents such as methylenechloride or dimethylformamide that dissolve the protected amino acids and swell the insoluble support to which the COOH-terminal residue is linked by an ester bond through-out the synthesis of the target peptide. Solid phase peptide synthesis is also more rapid than peptide synthesis in solution but, as intermediates are not isolated, the by-products formed during stepwise elongation of the peptide chain accumulate and cannot be removed completely by any known purification method including HPLC if the

size of the target peptide is approximately 20 residues or larger. However, in the following it is shown that even slightly heterogeneous polypeptides may find useful applications in basic research as well as in medicine.

Design of a 34-residue nucleic acid-binding polypeptide

Our understanding of the relationship between amino acid sequence and folding of a protein is still poor. If the rules of protein folding were known it should be possible to design proteins with any conceivable function. As a step in this direction, the design of a polypeptide with binding specificity for the trinucleotide GAA was attempted [3]. Model building showed that a 34-residue peptide forming two antiparallel β -strands and a COOH-terminal helix provided a shallow depression as binding site for the trinucleotide ligand. Then an amino acid sequence was chosen that could potentially assume the proposed folding and allow the formation of numerous interactions with the ligand (Fig. 1). This sequence was synthesized by the solid phase method and the product was purified by gel filtration, ion exchange and silica gel adsorption chromatography. It was homogeneous on thin layer chromatography and thin layer electrophoresis and nearly homogeneous on HPLC. It also could be crystallized and is thus the largest polypeptide synthesized by the solid phase method and obtained in crystalline form. CD measurements [4] confirmed the proposed contents of β -structure and turns but failed to show any substantial amount of α -helix.

The purified 34-residue polypeptide interacted with yeast tRNA^{Phe} whose anticodon sequence is GAA. Binding of oligo

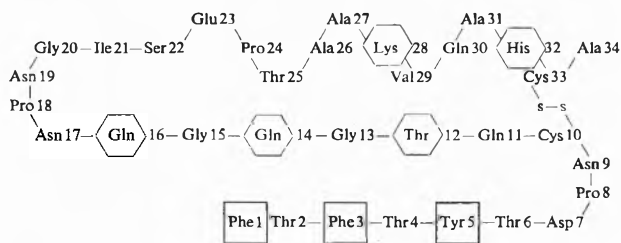


Fig. 1: Proposed folding of the 34-residue polypeptide (NH₂-terminus at lower left end, COOH-terminus at upper right end of the chain) and its possible interactions with the trinucleotide GAA.

β -strand from Phe 1 to Asp 7, turn (residues 8 and 9), antiparallel β -strand from Cys 10 to Asn 17, turn (residues 18 and 19), α -helix from Glu 23 to Ala 34.

- = side chains involved in stacking or intercalation interactions with the bases of the trinucleotide,
- = side chains involved in hydrogen bonds or salt bridges with the ligand.

(C) or cytidine phosphates, however, was much stronger. For example, the dissociation constant of the disulfide dimer - 2'-CMP complex was approximately 10⁻⁶M. In addition to the preferred binding of cytidine phosphates, the 34-residue polypeptide and its disulfide dimer catalyzed the cleavage of RNA at the 3'-end of C with relatively high specificity. This clearly demonstrates that functional proteins can be designed. The detailed structure of the peptide-cytidine phosphate complex may be elucidated by x-ray diffraction studies.

The synthetic COOH-terminal 56-residue fragment of human leukocyte interferon $\alpha 1$.

Interferons are a new class of proteins that have received great attention because of their antiviral activity [5]. In some cases antitumor activity has been reported. The first amino acid sequences of human interferons were deduced from the nucleotide sequence of the corresponding genes cloned in *E. coli* [6-8]. When the sequences of human leukocyte interferon $\alpha 1$ and human fibroblast interferon were compared [9], a highly homologous region at the COOH-terminus of the two interferon species was found. Since conserved regions are usually of functional importance, we synthesized again by the solid phase method the COOH-terminal 56-residue fragment of human leukocyte interferon $\alpha 1$ (Fig. 2). The synthetic product was purified by gel filtration and silica gel adsorption chromatography. The recovery of the single tryptophan residue (Trp 141) was

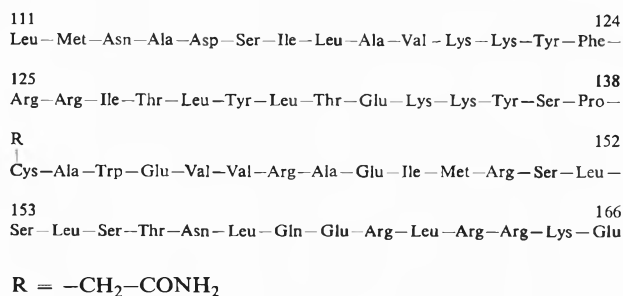


Fig. 2: Amino acid sequence of the synthetic COOH-terminal 56-residue fragment of human leukocyte interferon $\alpha 1$ based on the nucleotide sequence of cloned cDNA (6).

90% as judged by amino acid analysis. The single cysteine residue of the fragment (Cys 139) was blocked by carboxamidomethylation. CD studies showed that 36% of the polypeptide chain formed a stable β -pleated sheet; the α -helical content was found to be 24%. Biological and immunological studies with the synthetic COOH-terminal 56-residue fragment were performed by Dr. H. Arnheiter of the Institut für Immunologie und Virologie der Universität Zürich. Fragment 111-166 of human leukocyte interferon $\alpha 1$ had no antiviral activity. However, antibodies raised against this fragment in mice or rabbits cross-reacted with human interferon $\alpha 1$ and $\alpha 2$ produced in *E. coli*. Using the hybridoma technique of Köhler and Milstein [10], a monoclonal antibody was obtained that bound the COOH-terminal 56-residue fragment (residues 111-166) and the COOH-terminal 33-residue fragment (residues 134-166) of human interferon $\alpha 1$ as well as intact human interferon $\alpha 1$ and $\alpha 2$ derived from *E. coli*. This allowed the conclusion that the antigenic determinant was located (largely) on the COOH-terminal 33-residue segment of the interferon molecule. Neither the monoclonal nor the polyclonal antibodies neutralized the antiviral activity of interferon.

When bacterially produced human leukocyte interferon $\alpha 2$ containing 3 x 10⁶ units per mg protein was passed through an affinity column prepared from the monoclonal antibody, a highly purified product with approximately 10⁸ units per mg protein was obtained [11]. The implications of this result are twofold. First, the strong interaction with natural interferon of the antibody raised against the synthetic fragment indicated that the folding of the antigenic determinants was very similar. Second, purified interferon is now available for clinical studies and for crystallisation experiments. On the other hand, the monoclonal antibody described here could become the basis of an immunoassay for interferon.

The results obtained with the 56-residue interferon fragment have demonstrated once more that chemical peptide synthesis can be a valuable tool in modern biology and that the solid phase method can yield products with correct amino acid sequence and biologically active folding. Summarized by the author

References

- 1 Merrifield, R. B.: *J. Am. chem. Soc.* 85 (1963) 2149.
- 2 Barany, G., and Merrifield, R. B.: in *The Peptides*, Vol. 2 (eds. Gross, E., and Meienhofer, J.), pp. 1-284, Academic Press, New York (1980).
- 3 Gutte, B., Däumigen, M., and Wittschieber, E.: *Nature* 281 (1979) 650.
- 4 Jaenicke, R., Gutte, B., Glatter, U., Strassburger, W., and Wollmer, A.: *FEBS Lett.* 114 (1980) 161.
- 5 Isaacs, A., and Lindenmann, J.: *Proc. R. Soc. B* 147 (1957) 258.
- 6 Mantei, N., Schwarzstein, M., Streuli M., Panem, S., Nagata, S., and Weissmann, C.: *Gene* 10 (1980) 1.
- 7 Taniguchi, T., Ohno, S., Fujii-Kuriyama, Y., and Muramatsu, M.: *Gene* 10 (1980) 11.
- 8 Derynck, R., Content, J., De Clercq, E., Volckaert, G., Tavernier, J., Devos, R., and Fiers, W.: *Nature* 285 (1980) 542.
- 9 Taniguchi, T., Mantei, N., Schwarzstein, M., Nagata, S., Muramatsu, M., and Weissmann, C.: *Nature* 285 (1980) 547.
- 10 Köhler, G., and Milstein, C.: *Nature* 256 (1975) 495.
- 11 Arnheiter, H., Thomas, R. M., Leist, T., Fountoulakis, M., and Gutte, B.: submitted (1981).

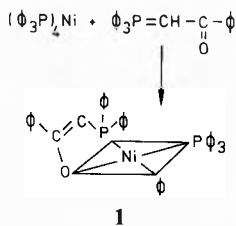
Chemische Gesellschaft Zürich

1. Juli 1981

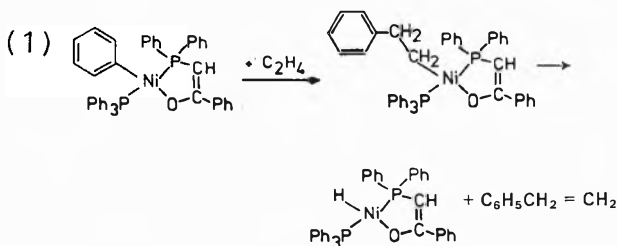
Prof. Dr. W. Keim, Institut für Technische Chemie und Petrochemie, Worringer Weg 1, D-5100 Aachen

Metallorganische Nickelkomplexe: Homogene Katalysatoren zur Darstellung technisch interessanter, linearer Olefine

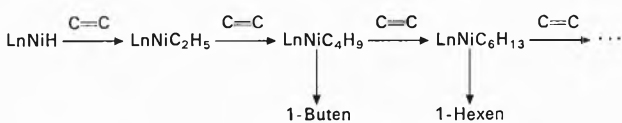
Sowohl im Naturstoffbereich als auch unter den synthetischen Produkten der Chemie spielen lineare Kohlenwasserstoffe eine bedeutende Rolle. Die technische Darstellung beruht im wesentlichen auf Isolierung aus Erdölfractionen, Gewinnung aus Fetten und Aufbau aus kleineren Moleküleinheiten. Letzteres ist beim Ethylen (Ziegler-Aufbau-Prozess) möglich, stösst jedoch vom Propylen an aufwärts auf Schwierigkeiten hinsichtlich der Markownikoff-Addition, die zu Verzweigungen führt. Im SHOP-Prozess der Shell, dessen Katalysatorsystem vom Autor entdeckt wurde, gelingt es, Ethylen an homogenen Nickelkatalysatoren zu α -Olefinen zu oligomerisieren. Drei Anlagen mit einer Kapazität von ca. 600 000 t sind bereits erstellt oder im Aufbau. Weitere Anlagen befinden sich in der Planung. Einblick in die ablaufenden katalytischen Schritte gibt der Komplex 1, der mit Ethylen (50 bar) bei 70 °C Oligomere ergibt, die zu 99 % linear und zu 98 % aus α -Olefinen bestehen [1].



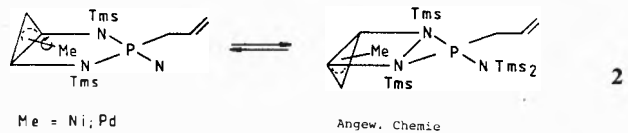
Der Komplex 1 reagiert im 1. Schritt mit Ethylen unter Freisetzung von Styrol und Ausbildung einer Nickel-Hydrid-Spezies gemäss (1):



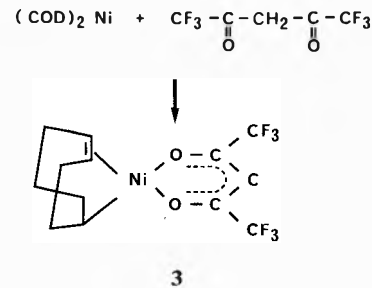
Von der «Ni-H»-Spezies ausgehend kann die geometrische Verteilung der entstehenden α -Olefine abgeleitet werden.



Variationen des Ligandenfeldes in PN-Kombinationen gibt einen Nickelkomplex 2, der Ethylen zu neuartigen Polyethylenen, die in ihren Eigenschaften zwischen ND-Polyethylen und EPDM-Polymeren liegen, polymerisiert [2].



Mit dem Komplex 3 ist es möglich, α -Olefine in weitgehend lineare ($\sim 80\%$) Olefine zu dimerisieren [3].



Die Dimeren stellen potentielle Bausteine für Weichmacher dar. Autoreferat

Literatur

- 1 W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard und C. Krüger: *Angew. Chem.* 90, (1978) 493.
- 2 W. Keim, R. Appel, A. Storeck, C. Krüger und R. Goddard: *Angew. Chem.* 93, (1981) 91.
- 3 W. Keim, B. Hoffmann, R. Lodewick, M. Peuckert und G. Schmitt: *J. Molecular Catalysis* 6, (1979) 79.

Chemische Gesellschaft Zürich

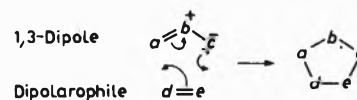
8. Juli 1981

Rolf Huisgen (Institut für Organische Chemie der Universität München, Karlstr. 23, 8000 München 2).

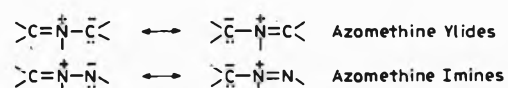
Neues über Azomethin-imine – Abenteuer eines heterocyclischen Systems

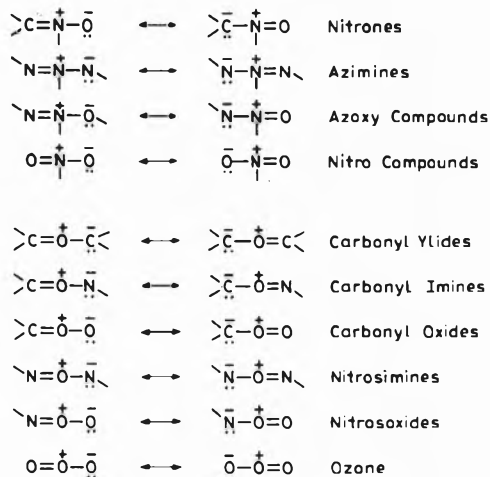
Das allgemeine Prinzip der Synthese 5gliedriger Heterocyclen mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition – sie entspricht in der π -Elektronenbilanz der Diels-Alder-Reaktion und ist wie diese konzentriert – wurde 1960 eingeführt [1]. Die 1,3-Dipole des Allyl-Typs bergen das π -System des Allyl-anions; nur fünf der im Schema 1 aufgeführten zwölf Klassen waren damals bekannt und nur mit dreien fanden sich Cycloadditionen beschrieben.

Schema 1:



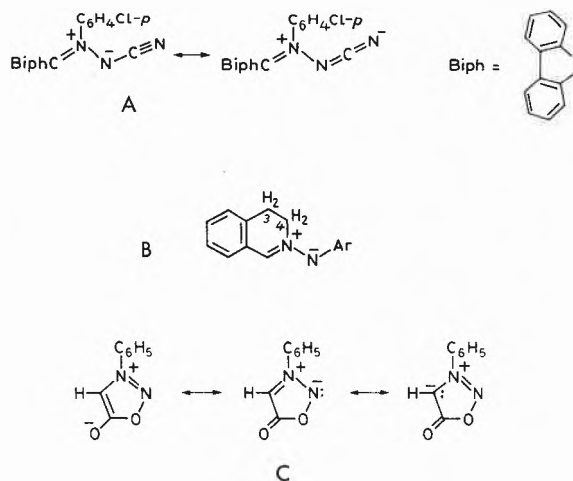
1,3-Dipoles of the Allyl Type





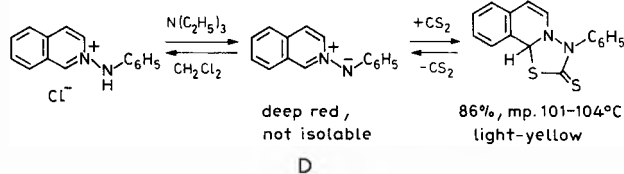
Azomethin-imine wurden auf mehreren Wegen in den frühen 60er Jahren im Münchner Laboratorium zugänglich gemacht. Schema 2 bietet einige Beispiele: C,C,N^α-Triaryl-N^β-cyanazomethin-imine (A) [2], 3,4-Dihydroisochinolinium-N-arylimide (B) [3], Pyridinium- und Isochinolinium-N-imide [4] und Sydnone (C) [5]. Azomethin-imine sind bidirektionale 1,3-Dipole;

Schema 2:



der Typ B zeigt ein ungewöhnlich hohes Additionsvermögen gegenüber Alkenen, Alkinen und zahlreichen Heteromehrfachbindungen.

Schema 3:

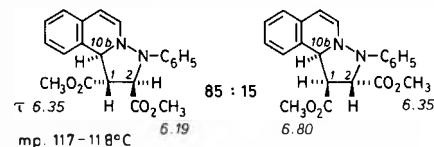


Die Untersuchung der Isochinolinium- und Pyridinium-N-aryl-imide begann 1962-67 und wurde nach 10jähriger Pause weitergeführt. Die HCl-Eliminierung aus N-Anilino-isochinolinium-

chlorid führt zum tiefroten Isochinolinium-N-phenylimid (D in Schema 3), das sich in situ mit Dipolarophilen vereinigt; das Dissoziationsgleichgewicht des Schwefelkohlenstoff-Addukts bietet eine neutrale Quelle.

Schema 4:

Dimethyl Fumarate

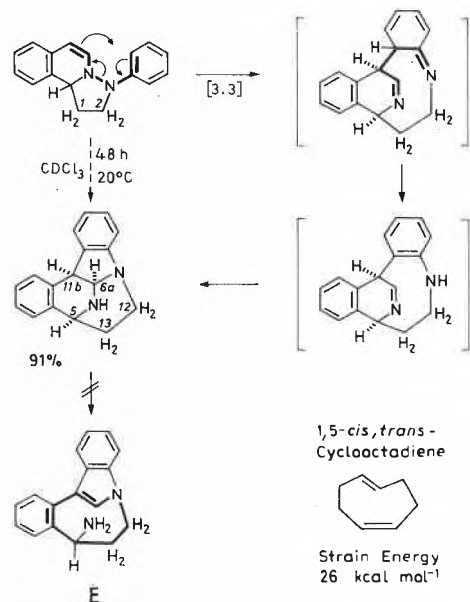


Dimethyl Maleate



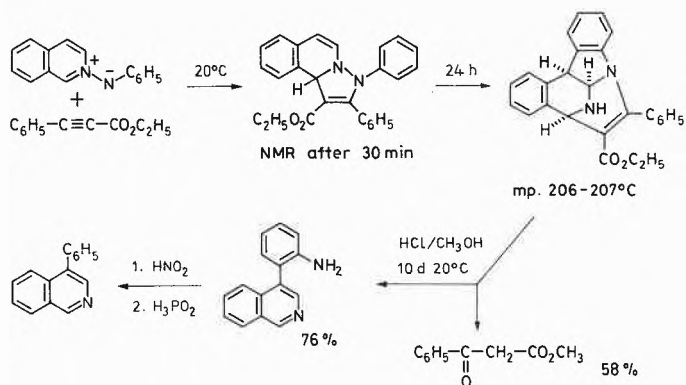
Die Cycloadditionen von D an Fumarsäure- und Maleinsäureester vollziehen sich bei 20°C quantitativ und stereospezifisch unter Bildung von Paaren diastereomerer Addukte. Wie erwartet, bleibt die Konfiguration der Dipolarophile bei der Cycloaddition erhalten (Schema 4). Die Anlagerung an Acrylsäureester oder Acrylnitril findet in solcher Richtung statt, dass der elektronen-anziehende Substituent in 1-Stellung des Tetrahydro-pyrazolo[5.1-a]isochinolin-Systems auftritt; dagegen wird die Aminogruppe von Enaminen bei der Cycloaddition in 2-Position ausgebracht. Der Verlust der Aromatizität im Pyridin-teil von D im Zuge der Addition vermindert die 1,3-dipolare Aktivität; Ethen und 1-Alkene reagieren nicht mehr.

Schema 5:



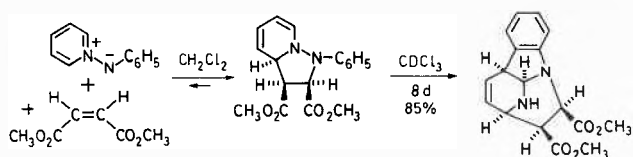
Die tricyclischen Addukte aus D und olefinischen Dipolarophilen treten langsam – schnell unter Säurekatalyse – in eine Umlagerung ein, die unter Lösung der schwachen N,N-Bindung zu pentacyclischen Verbindungen (Schema 5) führt. Die Folge der Schritte, nämlich [3,3]sigmatrope Umlagerung, Rearomatisierung und Anlagerung der NH- an die Iminogruppe, stimmt mit der von Fischers Indolsynthese (1883) weitgehend überein. Deren letzte Stufe, die Bildung des Indol-Abkömmlings E, wird durch die hohe Spannung des Aza-cis,trans-cyclooctadien-Ringes unterdrückt. Bei En-phenylhydrazinen, in denen der Pyrazolidinring der Cycloaddukte geöffnet ist, verläuft die Indolisierung unter Säurekatalyse ungehindert.

Schema 6:



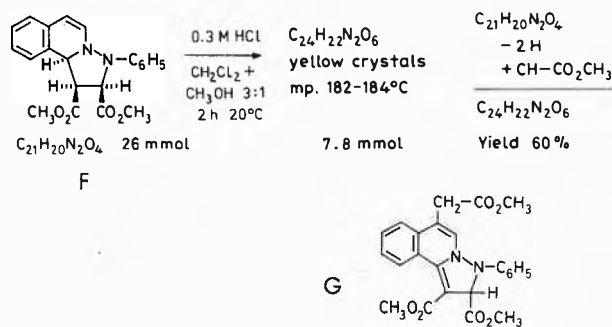
Die Hydrazoumlagerung läuft bei den Addukten des Isochinolinium-N-phenylimids an acetylenische Dipolarophile so rasch ab, dass die Primäraddukte nicht isolierbar sind (Schema 6). Die saure Spaltung der Sekundärprodukte liefert das 4-o-Aminophenyl-isochinolin, ein Isomeres von D, sowie das hydratisierte Dipolarophil.

Schema 7:



Isochinolinium-N- α -pyridylimid, Pyridinium-N-phenylimid (Schema 7) sowie Pyridinium-N- α -pyridylimid gehen gleichartige Cycloadditionen ein wie D; auch diese Addukte sind der Hydrazoumlagerung zugänglich.

Schema 8:



Das Addukt F aus D und Maleinsäure-dimethylester nimmt eine bemerkenswerte Ausnahmestellung ein. An die Stelle der oben erwähnten Umlagerung tritt die Bildung einer gelben kristallinen Verbindung $C_{24}H_{22}N_2O_6$ bei der Behandlung mit HCl bei $20^\circ C$ (Schema 8); die drei zusätzlichen C-Atome gehören einem Essigester-Rest an, der von einem zweiten Molekül F gestellt wird. Laut Röntgenstrukturanalyse liegt die Verbindung G vor, deren Entstehung etwas mysteriös ist. Es wird ein spekulativer Reaktionsweg für die Bildung von G aus 2 Molekülen F vorgeschlagen, der in der Isolierung von Nebenprodukten eine gewisse Stütze findet.

Der Autor spricht den beteiligten Mitarbeitern seinen Dank aus, insbesondere aber auch dem amerikanischen Team, das zwei Röntgenstrukturanalysen ausführte.

Klaus Bast (1960–1962), Tony Durst (1964–1965), Reinhard Schiffer (1967), Klaus Lindner (1976–1977), Robert Temme (1977–1980), Isabella Karle, Judith Flippen-Anderson, Washington, D. C. (1977, 1979).
Autoreferat

Literatur

- 1 R. Huisgen in «10 Jahre Fonds der Chemischen Industrie», Düsseldorf 1960, S. 73; Proc. Chem. Soc. (1961) 357; J. Org. Chem. 41 (1976) 403.
- 2 R. Huisgen, R. Fleischmann und A. Eckell: Tetrahedron Lett. 12 (1960) 1; Chem. Ber. 110 (1977) 500; R. Huisgen und A. Eckell: Chem. Ber. 110 (1977) 522, 540.
- 3 R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur und H. Leiermann: Angew. Chem. 72 (1960) 416; R. Huisgen: Angew. Chem. 75 (1963) 604, 621.
- 4 R. Huisgen, R. Grashey und R. Krischke: Tetrahedron Lett. (1962) 387; Liebigs Ann. Chem. (1977) 498, 506.
- 5 R. Huisgen, R. Grashey, H. Gotthardt und R. Schmidt: Angew. Chem. 74 (1962) 29, 30; R. Huisgen, H. Gotthardt und R. Grashey: Chem. Ber. 101 (1968) 536; H. Gotthardt und R. Huisgen: Chem. Ber. 101 (1968) 552 sowie spätere Publikationen.

Angewandte Chemie / Ingenieurwesen



8. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie

In den Hallen 22, 24–27 und Konferenzräumen der Schweizer Mustermesse, Basel

6. Schweizerisches Treffen für Chemie

29. September bis 2. Oktober 1981



Die ILMAC 81 Spiegel des Fortschritts vor der eigenen Türe

Wieder ist es so weit: In wenigen Tagen werden sich in Basel die Tore zur ILMAC 81 öffnen. Zusammen mit dem 6. Schweizerischen Treffen für Chemie finden damit zwei Anlässe statt, die dem Schweiz. Chemikerverband als Veranstalter sehr am Herzen liegen, wird doch in seinen Statuten auf die Vermittlung von Erfahrungen und auf den Hinweis auf Fortschritte auf dem Gebiete der wissenschaftlichen und technischen Chemie grösster Wert gelegt. Dass diese Leistungen anerkannt und geschätzt werden, zeigen die steigenden Besucherzahlen an der ILMAC.

Auf über 12 500 m² Standfläche zeigen rund 350 Aussteller Apparate, Geräte und Methoden von über 800 Lieferwerken aus 20 Ländern. Übersichtlich gegliedert und nach Fachgebieten geordnet wird ein gegenüber der ILMAC 78 grösseres und vielseitigeres Angebot mit folgenden Schwerpunkten angeboten:

Laboratoriumstechnik, chemische Verfahrenstechnik, Mess-, Regel- und Automationstechnik, Biotechnologie, Unfall- und Betriebsschutz. Parallel dazu laufen die Veranstaltungen des 6. Schweiz. Treffens für Chemie (Programm siehe Seite 363 in dieser Nummer). In Vorträgen wird von verschiedenen Gesellschaften auf die neueste Entwicklung in ihren Interessegebieten hingewiesen und auch die Brücke zu den in der Ausstellung gezeigten Methoden und apparativen Hilfsmittel geschlagen.

Für unsere Schweizerische Chemische Industrie sind gut ausgebildete Mitarbeiter, aber auch Nachwuchskräfte, von grosser Wichtigkeit.

Als überschaubare «Fachmesse» vor der Haustüre» bietet die ILMAC eine umfassende Information über neue Methoden, einen direkten Vergleich verschiedener Apparate und die Möglichkeit, sich Geräte vom Fachmann erläutern und deren Leistung demonstrieren zu lassen: Apparate, Geräte und Methoden, die bei der Lösung der Probleme der Zukunft (wie Energietechnik, Rohstoffsicherung und Umweltschutz) zur Überwachung von Anlagen und bei der Erfassung und Registrierung von Messwerten von eminenter und immer steigender Bedeutung sein werden. Eine Fachmesse wie die ILMAC hat aber auch eine Informationspflicht gegenüber der Öffentlichkeit. Die Gesellschaft hat ein Recht zu erfahren, wie seriös die Frage des Erfassens von schädlichen Stoffen oder des Messens der Konzentrationen von Verunreinigungen diskutiert und apparativen Lösungen zugeführt wird. Sie hat aber auch die Pflicht, sich der technischen Grenzen bewusst zu sein! Wir laden Sie zum Besuch der ILMAC 81 und des Treffens für Chemie ein und hoffen, dass durch die möglichen Diskussionen viele Vorurteile abgebaut werden.

*Prof. Dr. W. Richarz, ETH Zürich
Präsident der ILMAC*

Elektrochemische Energieumwandlung – Das elektrische Automobil*



K. Kordesch
Institut für Chemische Technologie Anorganischer Stoffe,
Technische Universität Graz,
A-8010 Graz

Abstract

Electrochemistry solved the problem of convenient transportation of small amounts of energy with throw-away batteries. This will not be tolerable for long, even the cheap manganese dioxide cell should be made rechargeable! Improved batteries must be built to power electric vehicles, saving precious oil. They may be fuel cells of the alkaline type like the cells built for space or acidic types similar to the powerplant systems developed more recently. The availability of hydrogen will be decisive. Lithium and aluminium may become a form of portable energy. The struggle for the efficient and economic energy conversion and storage is the new direction of electrochemistry.

Elektrochemische Energieumwandlung wird in kleinem Massstab in der Batterie für die Taschenlampe, den tragbaren Radioapparat oder in der Armbanduhr praktiziert. Während man vor einigen Jahren fast ausschliesslich Batterien mit wässrigen Elektrolyten verwendete sind heute bei den kleinen Zellen die Systeme mit nichtwässrigen Elektrolyten weitverbreitet und stellen durch ihre wesentlich höhere Spannung und auch Kapazität einen grossen Fortschritt in der Elektrochemie galvanischer Elemente dar. Fast könnte man sagen, was der Transistor für die elektronische Industrie bedeutete, das ist der wasserfreie Elektrolyt für die Batterieindustrie gewesen. Ebenso kann man sagen, dass die Verwendung von Alkalimetallen (Lithium, Natrium) als negative Elektroden (Anoden) und von aggressiven Chemikalien, wie Schwefeldioxid oder Sulfurylchlorid als «flüssige» Kathoden (mit Kohlelektroden als Ableiter) eigentlich unerwartet war [1]. 1966 hat man das 100jährige Jubiläum der Braunsteinzelle, der Erfindung George Leclanché's gefeiert und die prinzipielle geringe Veränderung über diesen Zeitraum als bemerkenswert hingestellt. Doch auch auf diesem Gebiet hatte sich in den sechziger Jahren schon eine bedeutende Wandlung vollzogen: die Braunsteinzelle mit alkalischem Elektrolyten war technologisch reif geworden und heute ist z. B. in den USA ein Drittel der zylindrischen Zellen «alkalisch». Für den Benutzer,

* Vortrag vor der Chemischen Gesellschaft Zürich. 11. Februar 1981.

der für sein tragbares Tonbandgerät oder für seinen Photoblitz eine Batterie mit hoher Kapazität und Dauerleistung braucht, ist es eine einfache Rechnung geworden: die niedrigeren Kosten pro Wattstunde und dazu die Sicherheit des Funktionierens nach längerer Lagerung überzeugen den Kunden. Doch auch hier ist schon wieder eine neue Richtung vorhersagbar. Auch die Braunsteinbatterie sollte keine Wegwerfbatterie mehr sein, sondern einfach aufladbar gemacht werden. Es zeigt sich nun, dass die alkalische Zelle 100 bis 200mal aufladbar ist, wenn man einige Vorkehrungen trifft, und das ist sicherlich vom Standpunkt der Rohmaterialversorgung und des Energiebedarfes erfreulich [2].

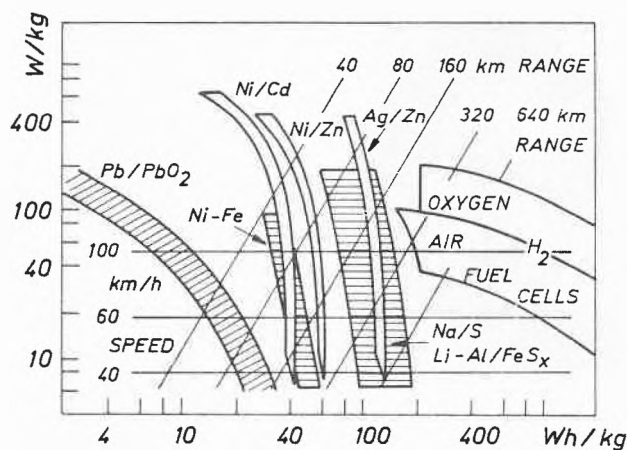


Abb. 1: Vergleich zwischen verschiedenen Batteriesystemen. Angenommen wurde ein 1,2 t schweres Fahrzeug, das $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Batterien mitführt.

Eine ähnlich stürmische Entwicklung der Elektrochemie konnte man auf dem Gebiet der Antriebsbatterien für elektrische Fahrzeuge bemerken. Bis 1960 konnte man sich keine andere Batterie als die Bleibatterie für elektrische Autos vorstellen. Das 100jährige Jubiläum der Erfindung Planté's wurde 1960 gefeiert! Die Bestrebungen des Umweltschutzes in den sechziger Jahren brachten Überlegungen zur Wiedererweckung des elektrischen Autos, und die Energiekrise der siebziger Jahre verstärkte dieses Bedürfnis. Die Automobilindustrie und die Bleibatterieindustrie waren zunächst ablehnend. Die erstere aus Konkurrenzgründen, die letztere aus vorsichtigem Konservatismus und kaum vorhandenem Forschungsbudget. (Die Bleibatterieindustrie ist auch heute noch sehr kompetitiv und wenig ertragreich.) Es waren Gesellschaften der Elektrizitätsindustrie, die zunächst das elektrische Auto als Flottenfahrzeug (Lieferwagen) befürworteten und eine bessere Netzauslastung durch Nachtstrom erwarteten. Heute stimmt das zwar auch nicht mehr, aber diese ursprüngliche Nutzvorstellung war recht erfolgreich in

Deutschland, Japan und den USA. Neue Batteriesysteme gab es in den Forschungslaboratorien: Hochtemperaturzellen des Typs Natrium-Schwefel, Lithium-Eisensulfid und Brennstoffbatterien aus der Weltraumfahrt. Auch verbesserte Bleibatterien, Nickel-Eisen, Nickel-Zink, Chlorhydrat-Zink und andere kamen nun in das Entwicklungsstadium und beanspruchten grössere Finanzierungsausgaben staatlicher und z.T. privater Institutionen [3].

In den USA war es das mit 150 Millionen Dollar dotierte Public Law 94-413 (The Electric- and Hybrid Vehicle-Research, Development and Demonstration Act - 17. September 1976), das den Anstoss gab mit zunächst vorhandenen Bleibatterien verbesserter Bauart 5000 Fahrzeuge zu erproben. In Deutschland war es die GES, Gesellschaft für elektrischen Strassenverkehr mbH (gegründet 16. Dezember 1970 als Tochter der Rheinisch-Westfälischen Elektrizitätswerk AG), die eine intensive Förderung des elektrischen Autos begann und mit den beteiligten Partnern Daimler-Benz, Volkswagen, Bosch, BBC, Siemens und Varta mehr als 150 Millionen DM investierte. In Japan war ein Programm der Agency of Industrial Science and Technology aktiv, das zwischen 1971 und 1977 5700 Millionen Yen (30 Millionen Dollar) für die Einführung elektrischer Fahrzeuge ausgaben [4].

Was ist durch alle diese Anstrengungen erwirkt worden? Man hat erkannt, dass das Elektrofahrzeug wirklich nützlich sein kann, vorläufig nicht als Allgmeinfahrzeug, sondern eher als Zweitfahrzeug (wie es in den USA Gewohnheit ist), um zur Arbeit zu fahren oder Einkäufe zu machen. Öl wird dadurch eingespart. Man hat allerdings auch erkannt, dass die Notwendigkeit des Aufladens das grösste Hindernis ist, ein elektrisches Auto an den ungebunden sein wollenden Autofahrer zu verkaufen. Es hilft auch nicht viel, wenn die Batterie dreimal so weit reicht wie die Bleibatterie, es sind dann eben 195 km statt 65 km, aber noch immer zu wenig und - solange Benzin oder z.B. Alkohol als Alternative zur Verfügung steht - nur mit mässiger Beschleunigung verfügbar.

Ein vor einigen Jahren in Pension gegangener Chefkonstrukteur von Fiat - der etliche elektrische Autos konstruiert hatte - sagte resignierend: «Der Elektroantrieb wird für mich erst interessant, wenn die Batterien nicht mehr wiegen als ein voller Benzintank und wenn das Aufladen in der gleichen Zeit zu bewältigen ist wie das Auftanken.» Die bessere aufladbare Batterie ist also nur eine Teillösung, gut für den begrenzten Prozentsatz der Leute, welche die vielleicht 5 bis 10 Prozent vorhandenen guten Anwendungsmöglichkeiten für Bleibatterie-Fahrzeuge noch verdoppeln wollen.

Also sind die Investitionen für die Hochtemperatur-Spezialbatterien ganz umsonst gewesen? Das Electric Power Research Institute der USA, das U.S.-Department of Energy rechnet damit, diese Batteriesysteme für stationäre Anlagen zum Spitzenausgleich in der

Elektrizitätswirtschaft verwenden zu können. In England und Deutschland denkt man an den Autobus und Lokomotivenbetrieb mit diesen «Superbatterien».

Wie sieht es mit Brennstoffbatterien aus? [5]

Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzellen wurden in der Apollo-Raumkapsel als Stromversorgung eingesetzt - ohne sie hätte es keine Mondlandungen gegeben.

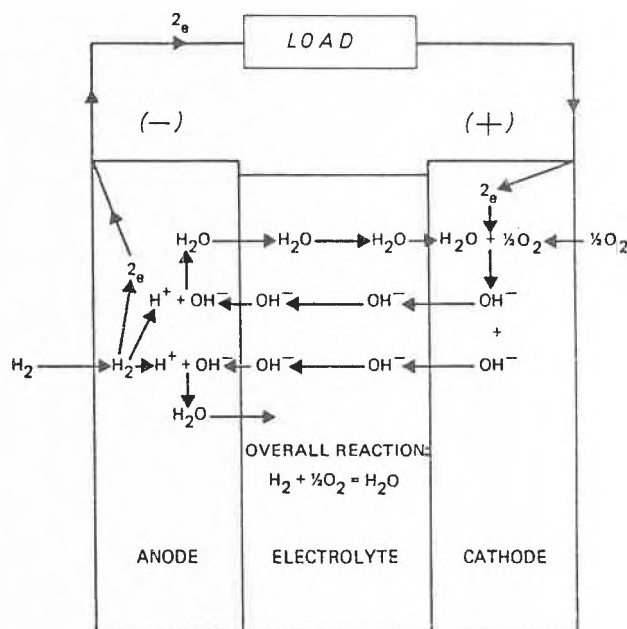


Abb. 2: Arbeitsprinzip einer Wasserstoff-Sauerstoff-Zelle.

Brennstoffbatterien haben ein fixes spezifisches Installationsgewicht (z.B. 10 kg/kW) und dazu kommt der Brennstoffverbrauch hinzu (für 54 Ah werden theoretisch 2 g Wasserstoff und 32 g Sauerstoff benötigt). Bei Luftbetrieb und 60% Wirkungsgrad und einer Zellspannung von 0,8 V bedeutet dies etwa 40 kWh elektrische Leistung von 3 kg Wasserstoff. Eine Hochdrucktankanlage von 100 kg Gewicht enthält diese Wasserstoffmenge (150 Bar). Eine Bleibatterie enthält eine Energiemenge von 4 kWh pro 100 kg, der Speicherfaktor ist also trotz der ungünstigen Tankspeicherung des Wasserstoffes 10mal besser, der Wirkungsgrad der Bleibatterie ist dabei noch gar nicht berücksichtigt (80 x 80 = 64%). Ein Wert von 0,2 kWh/km ist für ein 1100 kg schweres Fahrzeug bei 60 km/h anzunehmen. Beste Konstruktionen erreichen 0,15 kWh/km. Mit einem 100 kg Wasserstoffspeicher und Luftbetrieb fährt unser Auto also 200 km weit und kann eine Höchstgeschwindigkeit von 100 km/h erreichen, wenn wir eine 12-kW-Brennstoffbatterie einbauen. Tatsächlich wurden diese Werte in einem Fahrzeug, das der Autor im Jahre 1970 mit Union Carbide Brennstoffbatterien gebaut hat [6], übertroffen. Es zeigte sich nämlich, dass eine Kombination von einer Brennstoff-

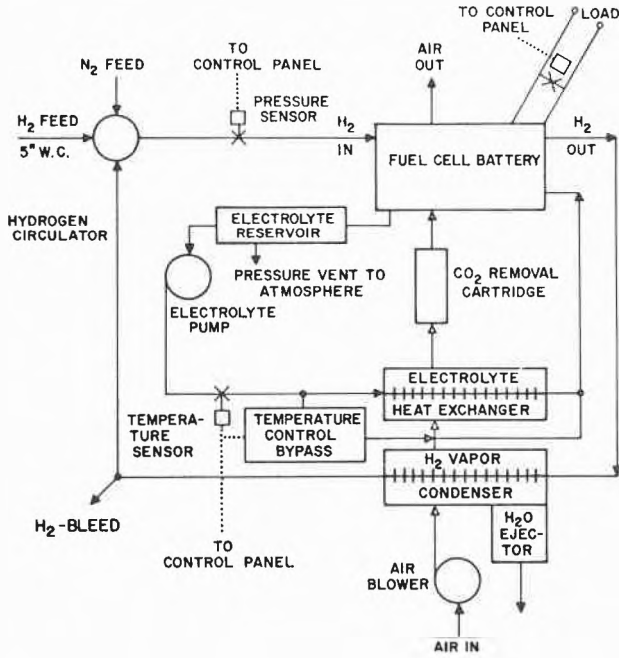


Abb. 3: Die Auslegung eines Brennstoffbatterie-Systems mit alkalischem Elektrolyt [6].

batterie mit einer Sekundärbatterie die hohe Kapazität des Wasserstoffes mit der Spitzenstromleistung einer aufladbaren Batterie verbinden kann. Die Brennstoffbatterie lieferte nur die Durchschnitts-, die Sekundärbatterie aber 20 kW Spitzenleistung. Für den Stadtverkehr war diese Kombination optimal, weil eine hohe Beschleunigung erzielt wurde und während der (etwa 30%) Stehzeiten die Batterie nachgeladen wurde.

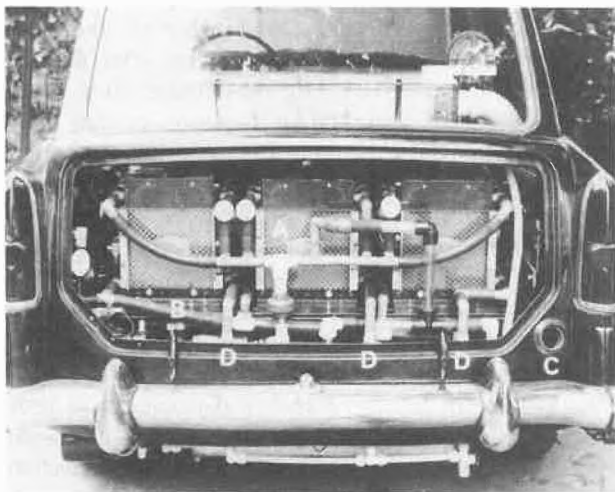


Abb. 4: Ansicht der 6-kW-Wasserstoff-Luft-Batterie, wie sie im Heck des Personenfahrzeuges eingebaut war [6]. A: 2 kW-Module, B: Luft-Umpumpsystem, C: Luft-Auslass, D: Wasserstoff-Umpumpsystem. Fahrzeug: Austin A-40.

Warum gibt es noch keine Autos mit Brennstoffbatterien?

Brennstoffbatterien wurden für die Raumfahrt gebaut. Die verwendeten Materialien (Platinkatalysatoren in grösseren Mengen: bis 40 mg/cm²) und Konstruktionen (höchste Verlässlichkeit) waren für den Gebrauch auf der Erde unerschwinglich. Luftbetrieb war notwendig, und dazu mussten besondere Kohlelektroden entwickelt werden. In der Zeit von 1970 bis 1980 wurde die Edelmetall-Katalysator-Menge auf 1/100 gesenkt. Die Elektrizitätswirtschaft hat Einheiten von 20-40 kW für die Erzeugung von Strom in Einkaufszentren, Banken, Apartmenthäusern entwickelt und - wenn auch noch nicht kostendeckend - so doch eine Kleinproduktion von Elektroden und Zubehör ermöglicht. Als grösste gegenwärtige Anlage wird ein Spitzenstrom-4,8 Megawatt-Kraftwerk in New York gebaut. Es wird 1981 in das Con-Edison-Stadtnetz Strom liefern [7]. Eine stark verbesserte Anlage ist für Tokyo geplant. Diese Kleinkraftwerke können umweltfreundlich im verbauten Wohngebiet aufgestellt werden. Energieträger ist Wasserstoff, der durch Dampfumformung aus Kerosin oder Methan (oder Kohle) gewonnen wird. Auch Kernenergie kann über die Elektrolyse Wasserstoff liefern.

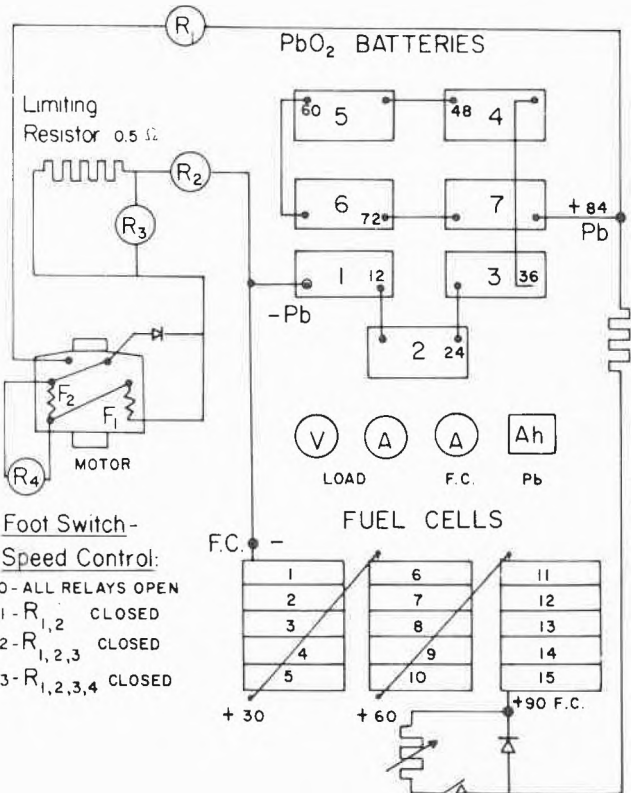


Abb. 5: Das Hybrid-System, bestehend aus einer Bleibatterie und einer Brennstoffbatterie [6].

Die Anlagen für die Elektrizitätserzeugung haben einen Kostenbereich zwischen 1000 und 15000 Dollar pro installiertes kW. Für ein Auto müsste der Wert auf

etwa 200 Dollar pro kW abgesenkt werden. Die Lebensdauer für Kraftwerke muss ein Minimum von 40000 Stunden betragen. Für Autos genügen 5000 Betriebsstunden (150000 km etwa). Batterien sind als «Modules» leichter austauschbar als komplizierte mechanische Teile (Motor, Getriebe etc.)

Ungewissheit besteht, ob alkalische Brennstoffbatterien (wie die Systeme der NASA) oder Phosphorsäure-Brennstoffbatterien (wie die der Kleinkraftwerke) verwendet werden sollen. Beide haben Vor- und Nachteile, beide benötigen eine wahrscheinlich sehr teure Entwicklung.

Für alkalische Zellen ist der reine Wasserstoff am günstigsten, in «sauren» Zellen kann auch reformiertes Gas verwendet werden, was wieder die Verwendung von Methanol ermöglicht, doch sinkt der Gesamtwirkungsgrad nach Umformung auf 35–40% [8, 9].



Abb. 6: Das Hybrid-Fahrzeug (Austin A-40), wie es jetzt in Graz an der Technischen Universität zum Erproben von verschiedenen Batteriekombinationen verwendet wird [10].

Mehrere Forschungszentren und auch Automobilfirmen beschäftigen sich mittlerweile mit Wasserstoff als universellem Brennstoff. Brennstoffbatterien werden an mehreren Stellen gebaut.

In allen Fällen wird das Hybridprinzip angewendet: nur dadurch kann man die Kosten der Brennstoffbatterien niedrig halten. Auch der Hybridbetrieb Batterie/Motorgenerator wurde untersucht [10].

Von seiten der Elektrochemie sind noch enorme Aufgaben zu lösen, doch das Ergebnis könnte von gewal-

tiger Wirkung sein. Die Methoden der Speicherung von Wasserstoff müssen noch verbessert werden. Metallhydride wurden vorgeschlagen und einiger Erfolg schon gezeigt.

Es gibt in der grosstechnischen Elektrochemie auch Probleme, die durch leistungsfähige und billige Luftelektroden günstig gelöst werden könnten: in der Chlor-Alkali-Elektrolyse kann man bis zu 30% der Spannung einsparen, wenn man statt der üblichen Kathoden Luft-depolarisierte Elektroden einsetzt. Eine Grossproduktion von Elektrodenmaterial würde zwangsläufig auch den jetzt hohen Preis erniedrigen und viele andere Anwendungsmöglichkeiten erleichtern. Zink- oder Aluminium-Luftelemente mit sehr hoher Energiedichte kämen dann auch für grössere Batterien in Frage. – Vorerst gibt es Zink-Luft-Knopfzellen für Schwerhörigergeräte, die den teuren Silber- oder Quecksilberoxidzellen Konkurrenz machen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Elektrochemie von heute durch die Bemühungen um neue und energiesparende Stromquellen gekennzeichnet ist.

Schrifttum

- 1 R. J. Brodd, A. Kozawa and K. V. Kordesch: «Primary Batteries 1951–1976» J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 271C–283C.
- 2 K. Kordesch and J. Gsellmann: «Criteria for the Rechargeability of Alkaline Manganese Dioxide–Zinc Cells» Power Sources 7, pp. 557–570, J. Thomson, ed., Academic Press, 1979.
- 3 K. V. Kordesch: «The Electric Automobile» pp. 201–413 in: Batteries, Vol. 2, Lead-Acid Batteries and Electric Vehicles, K. V. Kordesch, ed., Marcel Dekker, 1977.
- 4 Electric Vehicle Exposition 1980 (EXPO – 80). St. Louis, Mo., Conference Proceedings, Electric Vehicle Council, Washington, D. C., 1980.
- 5 K. V. Kordesch: «25 Years of Fuel Cell Development», J. Electrochem. Soc. 125, 77C–91C (1978).
- 6 K. V. Kordesch: «Hydrogen-Air/Lead Battery Hybrid System for Vehicle Propulsion», J. Electrochem. Soc., 118, 812–817 (1971).
- 7 M. Warshay (NASA): «Overview of the National Phosphoric Acid Fuel Cell Plan», National Fuel Cell Meeting, July 14–16, 1980, San Diego, Calif., Courtesy Associates, 1980.
- 8 B. McCormic, J. Huff, S. Srinivasan and R. Bobbett: «Fuel Cells in Transportation», Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-7634 (1979).
- 9 J. McBreen, E. J. Taylor, K. V. Kordesch, G. Kissel, F. Kulesa and S. Srinivasan: «Fuel Cell Evaluation», Brookhaven Natl. Laboratory, Report No. 51047 (1979).
- 10 K. Kordesch: «Elektrische Automobile mit Hybridantrieb» Österr. Zeitschr. f. Elektrizitätswirtschaft, 33, 227–233 (1980).

Partialkondensation eines Kohlendioxid-Ammoniak-Wasser Gasgemisches



J. Luder*



A. Buck**

Institut für Verfahrens- und Kältetechnik
der ETH Zürich

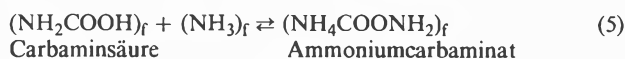
Summary

The subject of this article covers the determination of experimental data for the partial condensation of a gaseous mixture of carbon dioxide, ammonia and water at high pressure (68 to 131 bar) and temperature (165 to 180 °C). A profound knowledge about the condensation of this ternary mixture is fundamental for the design and operation of separation equipments of chemical processes, such as the production of urea. The interpretation of the experimental data shows that a high water concentration in the condensate practically depends only from a high water concentration in the gas mixture and/or a low pressure. This means that mass transfer over the interfacial area is more significantly determined by the equilibrium of the gas-liquid system than by the influence of the mass transfer properties.

1. Einleitung

Das Thema der vorliegenden Arbeit umfasst die Ermittlung von Daten und die Beschreibung der Partialkondensation eines Kohlendioxid-Ammoniak-Wasser Gasgemisches bei hohem Druck und erhöhter Temperatur. Das ternäre System zeigt viele ungewöhnliche Phänomene, die nicht nur von rein wissenschaftlichem Interesse sind, sondern auch eine technische Bedeutung haben [1–4]. So sind für den Entwurf von Trennprozessen in Harnstoffsynthese-Verfahren eingehende Kenntnisse über das Kondensationsverhalten des CO_2 - NH_3 - H_2O Systems notwendig.

Die bei der Kondensation über die gas-flüssig Phasengrenzfläche ablaufenden Stoffaustauschvorgänge sind in den folgenden Gleichungen dargestellt:



g steht für Gasphase (Gasgemisch) und f für Flüssigphase (Kondensat). Als schwerflüchtige Komponente wird das Wasser zuerst aus der Gasphase an der gekühlten Rohrwand auskondensiert und schlägt sich in Form eines glatten, zusammenhängenden Filmes nieder. Der entstehende Kondensatfilm wird dann sogleich Ammoniak und Kohlendioxid aus der Gasphase absorbieren, von wo sie zu Carbaminsäure, Ammoniumcarbinat und auch Harnstoff reagieren. Der Kondensationsvorgang und die chemischen Reaktionen, Gleichungen (1) bis (5), verlaufen sehr schnell. Lemkowitz [5] nennt diesen Fall Kondensation bei «physikalischem Gleichgewicht», im Gegensatz zum «chemischen Gleichgewicht», das die Harnstoffreaktion Gleichung (6) mit einschließt. Wie weit die Reaktionen ablaufen hängt von der Zeit und eventuell von der Anwesenheit von Katalysen ab. Für die bei der Kondensation vorherrschenden kurzen Verweilzeiten liegt physikalisches Gleichgewicht vor.

Wegen den im Zusammenhang von Experimenten auftretenden Schwierigkeiten wie hohe Temperatur, hoher Druck und starke Korrosivität des Kondensats (flüssige Phase) und wegen den schwierigen chemischen Analysen liegen wenig veröffentlichte Arbeiten auf diesem Gebiete vor [5, 6]. Lemkowitz [2, 5, 7] publizierte Daten von Taupunktmessungen für den bei der Harnstoffsynthese wichtigen Druck-, Temperatur- und Zusammensetzungsbereich für das Gasgemisch. Die dort mit zwei verschiedenen Methoden ermittelten Taupunktswerte haben das Manko, dass die zugehörigen Konzentrationen der Kondensatzusammensetzung nicht bestimmt werden konnten.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung liegt in der Erweiterung der Kenntnisse zum Kondensationsverhalten eines Kohlendioxid-Ammoniak-Wasser Gasgemisches im Bereich der Harnstoff-Synthesebedingungen. Die Messergebnisse für die Konzentrationen der chemischen Komponenten CO_2 , NH_3 und H_2O im Gasgemisch und von H_2O , HCOONH_2 (Carbaminsäure), $\text{NH}_4\text{COONH}_2$ (Ammoniumcarbinat) und NH_2CONH_2 (Harnstoff) im Kondensat werden als Funktion der Temperatur, des Drucks und der anfänglichen Gaszusammensetzung dargelegt. Diese Publikation

* Dr. J. Luder, Dipl. Masch. Ing. ETH, ehemaliger wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH, CH-8092 Zürich, derzeit Gebrüder Sulzer AG, CH-8401 Winterthur

** Professor A. Buck, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

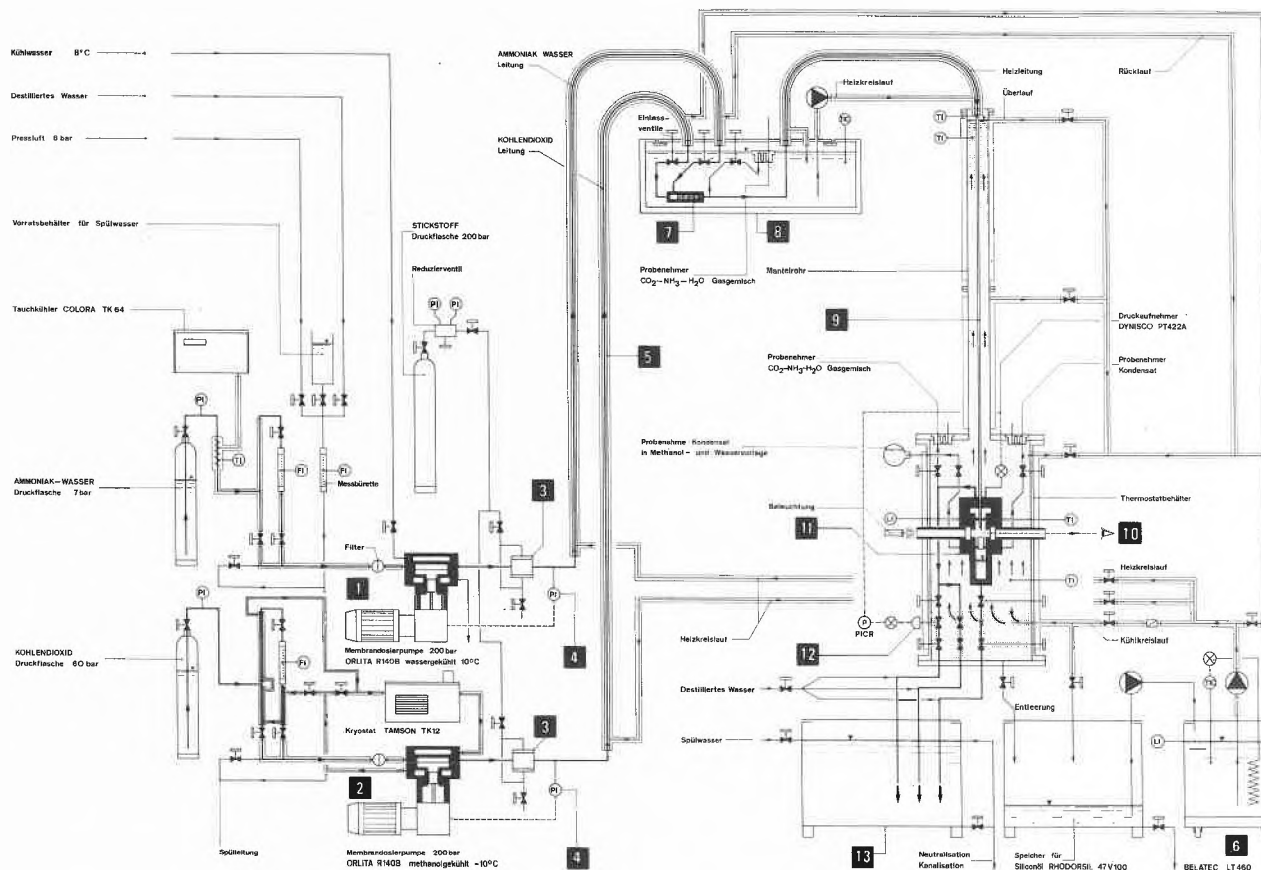


Abb. 1: Rohrleitungs- und Instrumentierungsschema der Versuchsanlage

- 1: Ammoniak-Wasser Dosiereinrichtung
- 2: Kohlendioxid Dosiereinrichtung
- 3: Pulsationsdämpfer
- 4: Kontaktmanometer
- 5: Heizleitung
- 6: Umwälzthermostat
- 7: Mischzelle
- 8: Thermostatbad
- 9: Kondensationsstrecke
- 10: Schauglas
- 11: Abscheider und Kondensatablass
- 12: Druckregulierventil
- 13: Auffangbehälter

gibt hauptsächlich eine zusammengefasste Beschreibung der wichtigsten Versuchseinrichtungen und Messmethoden des experimentellen Teils der Untersuchung von Luder [8]. In einer weiteren Veröffentlichung ist vorgesehen, das zur Beschreibung der Messresultate entwickelte mathematische Modell vorzustellen.

2. Die Versuchseinrichtungen

Die experimentellen Einrichtungen zur Untersuchung der Partialkondensation eines CO₂-NH₃-H₂O Gasgemischs bei einem maximalen Druck von 200 bar und für Temperaturen bis 220 °C sind im Rohrleitungs- und Instrumentierungsschema Abb. 1 dargestellt. Die Aufbereitung des Kohlendioxid-Ammoniak-Wasser Gemischs besorgten zwei getrennte Dosiereinrichtungen; eine für NH₃-H₂O und die andere für CO₂. Da der Wasseranteil im Bereich von 3 bis 10 mol % lag, war es zweckmässig, das Wasser mit dem Ammoniak in einem festen Mischungsverhältnis in einer 50 Liter Druckflasche vorzulegen. Über ein Tauchrohr wurde das flüssige Gemisch von der Membrandosierpumpe angesaugt und auf Druck gebracht. Zum Fernhalten von Verunreinigungen im Medium, insbesondere bei genauer Dosierung, ist in die

Saugleitung ein Mikron-Filter eingebaut. Auch werden damit die empfindlichen Ventile vor Verschmutzung und Zerstörung geschützt. Der Pumpenkopf der NH₃-H₂O Dosierpumpe ist mit Leitungswasser gekühlt, um Kavitationserscheinungen in den Saugventilen zu verhindern. Der Dosierpumpe nachgeschaltet ist ein in die Druckleitung eingebauter Pulsationsdämpfer. Er sorgt für ein Ausglätten der bei diesen Pumpentypen charakteristischen Druckschwankungen. Um die Membrandosierpumpe gegen Überdruck zu schützen, wird sie durch ein Kontaktmanometer gesichert. Das Erwärmen und das Verdampfen des Gasgemischs erfolgt in einer als Doppelrohrwärmeaustauscher ausgebildeten Heizleitung, die von einem leistungsfähigen Umwälzthermostaten gespeisen wird. Als Wärmeträgermedium dient Siliconöl (Rhodorsil 47V100)¹. Bis zum Einlassventil vor der Mischzelle erreicht die Temperatur des Ammoniak-Wasser Gemischs einen Wert, der noch etwa 20 °C unter dem Sollwert liegt. Um auch das CO₂ in flüssigem Zustand dosieren zu können war es notwendig, den Pumpenkopf und den grössten Teil der Saugleitung auf -10 °C zu kühlen. Als Kühlmedium diente Methanol, das von einem Kryostaten mit der gewünschten Temperatur geliefert wurde.

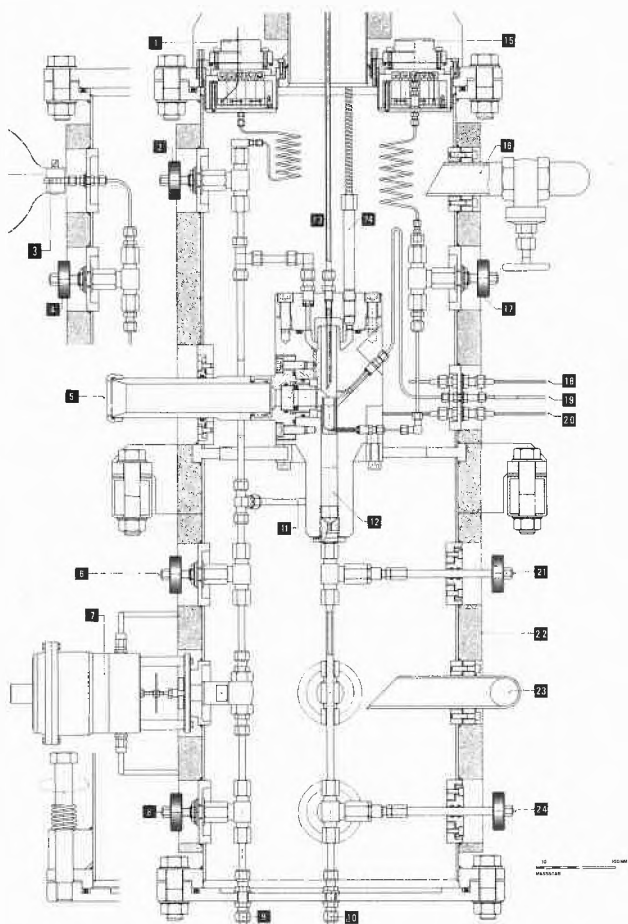


Abb. 2: Abscheider und Kondensatablass

- 1: Probennehmer Gasgemisch
- 2: Probenahme-Ventil
- 3: Probenahme Kondensat
- 4: Probenahme-Ventil
- 5: Schauglas
- 6: Absperrventil
- 7: Druckregelventil
- 8: Absperrventil
- 9: Auslass Gasgemisch
- 10: Auslass Kondensat
- 11: Bypass
- 12: Kondensat
- 13: Kondensations-Rohr
- 14: Druckfühler
- 15: Probennehmer Kondensat
- 16: Ablass Siliconöl
- 17: Probenahme-Ventil
- 18: Temperaturfühler Kühlkreislauf
- 19: Niveausonde Kondensat
- 20: Temperaturfühler Gasgemisch Austritt
- 21: Ablassventil Kondensat
- 22: Isolation
- 23: Einlass Kühlkreislauf
- 24: Entspannungsventil

Der Einlass der beiden Gasströme in die Mischzelle erfolgte im überkritischen Zustand. Die beiden Einlassventile, die Mischzelle und das Probenahmeventil mit dem Probennehmer waren in ein Thermostatbad eingetaucht. Als Wärmeträger diente wiederum Siliconöl. Die

Badtemperatur wird hier so eingestellt, dass die Temperatur des Gasgemisches am Eintritt der Kondensationsstrecke nahe dem Taupunkt liegt, worauf das Gasgemisch in die vertikale Kondensationsstrecke strömt. Diese bestand aus einem 2 m langen Rohr aus Tantal, das von aussen durch einen im Gegenstrom geführten Siliconölkreislauf bei konstanter Temperatur gekühlt wird. Das partielle Auskondensieren der Gase führt zur Bildung eines Rieselfilms, der im Gleichstrom mit dem nicht kondensierten Gasgemisch am Ende des Kondensationsrohrs abläuft. Dieser Ablaufvorgang von Kondensat in ein Auffanggefäss kann durch ein beleuchtetes Schauglas beobachtet werden. Von diesem Auffanggefäss werden über Probenahmeventile Kondensatproben abgezogen. Das nicht zur Probenahme gelangende Kondensat sammelt sich im unteren Teil des Abscheiders an, von wo es durch zwei Entspannungsventile periodisch abgelassen werden kann. Das nichtkondensierte Gasgemisch strömte zur Abscheidung von mitgerissenen Tropfen durch einen Tropfenabscheider, gelangte in die Auslassleitung, die mit einer Abzweigung für die Probenahme versehen war, und verliess dann das Drucksystem über das Druckregelventil. Die Entspannung erfolgte in einem Auffangbehälter, der mit Leitungswasser fortlaufend gespült wurde. Ein Längsschnitt, Abb. 2, stellt den unteren Teil der Kondensationsstrecke in detaillierter Wiedergabe dar. Sämtliche medienberührten Ventile, Leitungen und Probennehmer sind mit dem Abscheider und Kondensatablass in einem Thermostatbehälter zusammengefasst, der vom Siliconöl des Kühlkreislaufs durchströmt wird. Damit war eine einheitliche Thermostatisierung der genannten Anlageteile möglich. Die 180 Liter Siliconöl für den Kühl- und den Heizkreislauf lieferte ein leistungsfähiger Umwälzthermostat (*Belatec* Typ LT 460)¹ mit einer Zentrifugalpumpe. Das elektrische Heizsystem des Umwälzthermostaten ist mit allen notwendigen Regulier- und Überwachungsgeräten versehen, so dass ein exaktes Halten der gewünschten Temperaturen möglich war.

Die Dosierpumpen (*Orlita* Typ MR 140/14)¹ sind oszillierende Verdrängerpumpen mit einstellbarem Dosierstrom für das flüssige Kohlendioxid und das Ammoniak-Wasser Gemisch. Membran-Dosierpumpen sind vollkommen dicht und können gegen hohe Drücke stufenlos und reproduzierbar dosieren. Als kompaktes Gerät erfüllt die Dosierpumpe die kombinierten Funktionen: Druckerzeugung und Dosierung. Um den Mischeffekt in der Mischzelle zu verstärken sind dort statische Mischelemente (*Sulzer* Typ SME 2.Y)¹ eingebaut. Bei der Konstruktion der Ventile wurde davon ausgegangen, dass sie ein Optimum an Sicherheit und Zuverlässigkeit bieten sollen, um den Betriebsbedingungen gewachsen zu sein. An den handelsüblichen Membranventilen (*Druva* MV 126)¹ waren deshalb Änderungen notwendig wie die

¹ Für die Lieferanten der im Text angegebenen Geräte mit Handelsnahmen wird auf Lit. [8] verwiesen.

Verwendung von keramischen Ventilspitzen aus Siliziumnitrid Si_3N_4 . Dieses Material erwies sich gegen die starke Korrosivität des Kondensats als völlig resistent. Eine ausführlichere Beschreibung dieser Ventile ist in [9] zu finden. Das Schauglas besitzt ein plangeschliffenes Fenster aus Borosilicatglas in einer Fassung aus Aluminium. Das Glas wird mit zunehmendem Innendruck gleichmässig gegen die Fassung gepresst und erreicht so eine selbstdichtende Wirkung.

3. Versuchsdurchführung

Die Kondensation eines $\text{CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ Gasgemisches unterliegt vielen Einflussgrössen, meist mit Wechselwirkungen behaftet. Die Versuche waren zeitaufwendig, weshalb man sich auf die vier Parameter Druck, Wasseranteil im Gasgemisch, Gasgeschwindigkeit und Kühltemperatur beschränkte. Zur Versuchsvorbereitung gehörte das Einlegen der sorgfältig gereinigten Silberkapillaren in die Gasprobennehmer. Für eine detaillierte Beschreibung der Versuchsdurchführung wird auf [8] verwiesen.

Die eigentliche Messphase war gekennzeichnet durch die Entnahme von Gas- und Kondensatproben bei periodischer Kontrolle und Registrierung von Druck und Temperaturen. Die Probenahme von Gasgemisch wurde durch Abziehen einer kleinen Menge (1 bis 2 mg) in die vorbereiteten Silberkapillaren vorgenommen, und die Probenahme von Kondensat durch Sammeln von je 10 bis 30 g in vorgelegtes kaltes Wasser und in vorgelegtes Methanol. In beiden Fällen verwendete man Gasballone als Vorlagegefäss.

4. Messmethoden

Im RI-Schema Abb. 1 sind alle Messstellen und Messeinrichtungen eingezeichnet, die für die Versuchsdurchführung notwendig sind. Die Druckmessung arbeitet nach dem Dehnmessstreifen-Prinzip (Dynisco Typ PT 422 A). Der Druckfühler ist in den Deckel des Abscheiders eingebaut, Abb. 3. Die besonderen Merkmale des Druckaufnehmers sind die bündig abschliessende Membrane, kleine Einbaumasse, sowie die flexible Druckübertragung durch eine mit Quecksilber gefüllte Kapillare zur Messdose mit den DMS. Um Korrosionsschäden zu vermeiden ist die Membrane des Druckfühlers mit einer galvanisch aufgetragenen Goldschicht versehen. In den Druckaufnehmer eingebaut ist ein Eichwiderstand. Dieser Eichwiderstand simuliert 80% des Druckbereichs und ermöglicht durch Betätigen der Eich taste eine schnelle Kontrolle der Druckmesseinrichtung vor jedem Versuch. Die maximale Messunsicherheit beträgt $\pm 0,5$ bar. Die wichtigsten Temperaturmessstellen sind die Gasmischtemperatur am Ein- und Austritt der Kondensationsstrecke, sowie die Kühltemperatur des Siliconölkreislaufs am Anfang und Ende der Kondensationsstrecke. Abb. 4. Zur Messung dienten Platin-Widerstandsthermometer Pt 100. Die dazugehörigen Messinstrumente (Vetter Typ DI 96-R) lieferten Messwerte mit einer

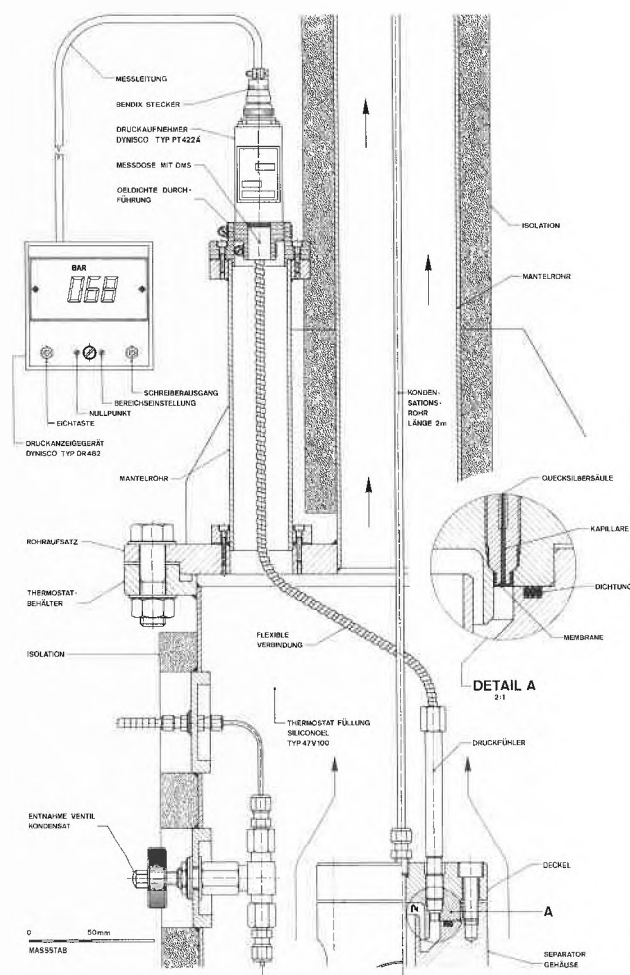


Abb. 3: Druckmesseinrichtung

maximalen Unsicherheit von $\pm 0,2^\circ\text{C}$ für den Gasgemischeintritt und $\pm 0,5^\circ\text{C}$ für die anderen drei genannten Messstellen. Die Dosiergenauigkeit ist entscheidend für die Zuverlässigkeit der Experimente. Die Messeinrichtung ist im RI-Schema Abb. 1 prinzipiell dargestellt. Eine geeichte Messbürette, die während des Messvorgangs zur Saugleitung der Dosierpumpen parallel geschaltet ist, wird fortlaufend gefüllt und von der Pumpe wieder entleert, wobei die Entleerzeit gemessen wird. Die Dosierfehler variieren je nach Druck und Temperatur zwischen 0,1 und 2%.

Die quantitative chemische Bestimmung der Molanteile Y_1 , Y_2 und Y_3 der im Gasgemisch enthaltenen Komponenten Kohlendioxid, Ammoniak und Wasser wird auf die klassische Elementaranalyse zurückgeführt. Im Prinzip wird das in den Silberkapillarproben eingeschlossene Gasgemisch unter Verwendung von Katalysatoren und Sauerstoff verbrannt, die Verbrennungsprodukte aufgetrennt und quantitativ nach den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestimmt. Die Auswertung der vom automatischen CHN-Analysator (Carlo Erba Typ 1104) gelieferten Daten erfolgt nach der von Durisch [10] beschriebenen Methode. Bezogen auf den theoretischen Wert liegen die Analysen innerhalb von $\pm 0,3$

Tabelle 1: Kondensatzzusammensetzung bei $v_G = 5 \text{ m/s}$, $p_{\text{TOT}} = 68 \text{ bar}$

Versuch Nr.	Gas- Gesch. v_G [m/s]	Druck p_{TOT} [bar]	Kühl- Temp.		Gaszusammensetzung						Kondensatzzusammensetzung					
			T_1 T_2 [°C]	T_3 T_4 [°C]	Eintritt			Austritt			W_3	W_4	W_5	W_6	W_{CA}	ΣW_i
			Y_1	Y_2	Y_3	Y_1	Y_2	Y_3	Massenanteil [–]							
01.3	5.0	68.0	160 161	178.1 167	0.53	0.36	0.11	0.58	0.35	0.07	0.33	0.01	0.55	0.13	0.68	1.02
01.5	5.0	68.0	160 161	179 166	0.57	0.34	0.09	–	–	–	0.28	0.01	0.32	0.44	0.76	1.05
01.6	5.0	68.0	160 161	174 166	0.53	0.38	0.09	0.58	0.36	0.06	0.28	0.01	0.34	0.39	0.73	1.02
03.1	5.0	68.0	150 151	171 159	0.62	0.30	0.08	0.66	0.30	0.04	0.28	0.00	0.43	0.28	0.71	0.99
03.3	5.0	68.0	150 151	174 160	0.61	0.30	0.09	0.66	0.31	0.03	0.31	0.00	0.36	0.34	0.70	1.01
03.5	5.0	68.0	150 151	174 161	0.56	0.33	0.11	0.63	0.32	0.05	0.33	0.01	0.41	0.27	0.68	1.02

Tabelle 2: Kondensatzzusammensetzung bei $v_G = 10 \text{ m/s}$, $p_{\text{TOT}} = 68 \text{ bar}$

Versuch Nr.	Gas- Gesch. v_G [m/s]	Druck p_{TOT} [bar]	Kühl- Temp.		Gaszusammensetzung						Kondensatzzusammensetzung					
			T_1 T_2 [°C]	T_3 T_4 [°C]	Eintritt			Austritt			W_3	W_4	W_5	W_6	W_{CA}	ΣW_i
			Y_1	Y_2	Y_3	Y_1	Y_2	Y_3	Massenanteil [–]							
04.12	10.0	68.0	159 160	175 167	0.55	0.34	0.11	0.59	0.35	0.06	0.34	0.01	–	–	–	–
04.13	10.0	68.0	160 160	174 166	0.56	0.34	0.10	0.59	0.35	0.06	0.30	0.02	0.46	0.22	0.66	0.98
04.14	10.0	68.0	160 160	174 166	0.56	0.34	0.10	0.60	0.34	0.06	0.25	0.00	0.23	0.55	0.78	1.03
06.2	10.0	68.0	150 150	169 165	0.52	0.38	0.10	0.56	0.39	0.05	0.44	0.00	–	–	–	–
06.3	10.0	68.0	150 151	174 166	0.51	0.39	0.10	0.59	0.38	0.03	0.35	0.00	0.54	0.11	0.65	1.00
0.64	10.0	68.0	150 151	176 165	0.53	0.37	0.10	0.62	0.34	0.04	0.29	0.00	0.37	0.34	0.71	1.00

Tabelle 3: Kondensatzzusammensetzung bei $v_G = 5 \text{ m/s}$, $p_{\text{TOT}} = 131,3 \text{ bar}$

Versuch Nr.	Gas- Gesch. v_G [m/s]	Druck p_{TOT} [bar]	Kühl- Temp.		Gaszusammensetzung						Kondensatzzusammensetzung					
			T_1 T_2 [°C]	T_3 T_4 [°C]	Eintritt			Austritt			W_3	W_4	W_5	W_6	W_{CA}	ΣW_i
			Y_1	Y_2	Y_3	Y_1	Y_2	Y_3	Massenanteil [–]							
33.2	5.0	131.3	159 160	180.2 169	0.56	0.40	0.04	0.64	0.34	0.02	0.15	0.07	0.48	0.32	0.80	1.02
33.3	5.0	131.3	160 161	180.1 170	0.56	0.40	0.04	0.61	0.37	0.02	0.16	0.10	0.68	0.08	0.76	1.02
33.4	5.0	131.3	160 160	179.7 170	0.56	0.40	0.04	0.68	0.31	0.01	0.14	0.02	0.53	0.33	0.86	1.02
33.5	5.0	131.3	160 160	174.6 169	0.56	0.39	0.05	0.64	0.33	0.03	0.14	0.03	0.64	0.20	0.84	1.01
33.7	5.0	131.3	160 160	180.0 172	0.52	0.44	0.04	0.56	0.42	0.02	0.14	0.02	0.71	0.15	0.86	1.02
33.8	5.0	131.3	160 161	179.7 169	0.58	0.39	0.03	0.60	0.38	0.02	0.13	0.04	0.57	0.25	0.82	0.99

$\pm 0,3$ Massen % absolut durchgeführt. Mit den Messresultaten der hier angeführten Analysenmethoden gelang es, die Konzentrationen der Komponenten Kohlendioxid, Ammoniak und Wasser im Gasgemisch und die Konzentrationen der Stoffe Wasser, Carbaminsäure, Ammoniumcarbaminat und Harnstoff im Kondensat zu bestimmen.

5. Messergebnisse

Die wichtigsten Messergebnisse der Versuchsreihen sind in ausgewerteter Form in den Tabellen 1 bis 3 zusammengefasst. Die Versuche mit den gleichen Vorziffern in den Versuchsnummern haben die gleichen Versuchsparameter. Y_1 , Y_2 und Y_3 bedeuten die Konzentrationen in Molanteilen der Komponenten Kohlendioxid, Ammoniak und Wasser im Gasgemisch. Die Konzentrationen der Verbindungen im Kondensat sind als Massenanteile angegeben: Wasser W_3 , Harnstoff W_4 , Ammoniumcarbaminat W_5 und Carbaminsäure W_6 . Sowohl die Carbaminsäure, als auch das Ammoniumcarbaminat haben in

ihrem chemischen Aufbau gemeinsam das Carbaminat- COONH_2 . Aus diesem Grund kann die Summe von W_5 und W_6 als Carbaminat W_{CA} bezeichnet werden.

6. Diskussion der Messergebnisse

Es liegen relativ viele Versuche mit hohem Wasseranteil im Gasgemisch vor. Sie waren notwendig, um die Versuchsanlage und besonders die Messsysteme zu testen und um die Genauigkeit der Messmethoden näher zu untersuchen. Im weiteren war es wertvoll über genügend Messergebnisse zu verfügen, speziell im Hinblick auf den Vergleich mit den Messresultaten aus den Versuchen mit niederem Wasseranteil und auf das später zu entwickelnde Modell. Der Wasseranteil ist für die Kondensatzusammensetzung der am meisten interessierende Wert. Die Messergebnisse sind in Abb. 5 graphisch dargestellt und zeigen die Abhängigkeit des Wasseranteils im Kondensat vom Wasseranteil im Gasgemisch. Mit abnehmendem Wasseranteil Y_3 im Gasgemisch nimmt auch der Wasseranteil W_3 im Kondensat ab und der Carbaminatanteil W_{CA} nimmt entsprechend zu. Der Harnstoffanteil W_4 im Kondensat liegt bei den meisten Versuchen zwischen 0,00 und 0,03. Höhere Werte wie bei den Versuchen 33.2 und 33.3 sind wegen den kurzen Verweilzeiten des Kondensats nicht realistisch. Die Ursache der hohen Werte ist bei den Rückständen von Kondensat im Probennahmesystem zu suchen. Die Messergebnisse für den Ammoniumcarbaminat-Anteil W_5 und den Carbaminsäure-Anteil W_6 unterliegen innerhalb einer Gruppe starken Schwankungen. Der Grund dafür liegt in der Probenahme. Eine unterschiedliche Verweilzeit, Mitnahme von Gasgemisch während der Probenahme sind die möglichen Ursachen.

Die Summen von W_5 und W_6 , der Carbaminatanteil W_{CA} im Kondensat, zeigen vergleichsweise weniger Abweichung voneinander. Eine Kontrolle der Analysenqualität und der für die Kondensatzusammensetzung getroffenen Annahmen ist durch die Summierung der gemessenen Massenanteile möglich. Der theoretische Wert für $\Sigma W_i = 1,00$ wird sowohl unter- wie auch überschritten. Die Untersuchung des Einflusses der Versuchsparameter Gasgeschwindigkeit und Kühltemperatur auf die Kondensatzusammensetzung ergibt keine nennenswerte Aussage. Der einzige signifikante Einfluss zeigt der Wasseranteil im Gasgemisch. Der Wasseranteil im Kondensat hängt massgebend vom Wasseranteil im Gasgemisch ab. Dadurch lässt sich schliessen, dass der Stofftransport über die Phasengrenze stärker durch die Gleichgewichtslage des Systems als durch Beeinflussung der Stofftransportgrößen bestimmt wird. Bei tiefer Kühltemperatur findet eine stärkere Wasserabreicherung des Gasgemisches statt, da der Wasseranteil im austretenden Gasgemisch abnimmt. Das Verhältnis Wasser/Carbaminat bleibt dabei nahezu unverändert. Ein Vergleich der Messergebnisse mit Messungen von anderen Autoren ist nicht möglich, weil keine entsprechenden Veröffentlichungen bekannt sind. Eine gewisse Absicherung gibt ein

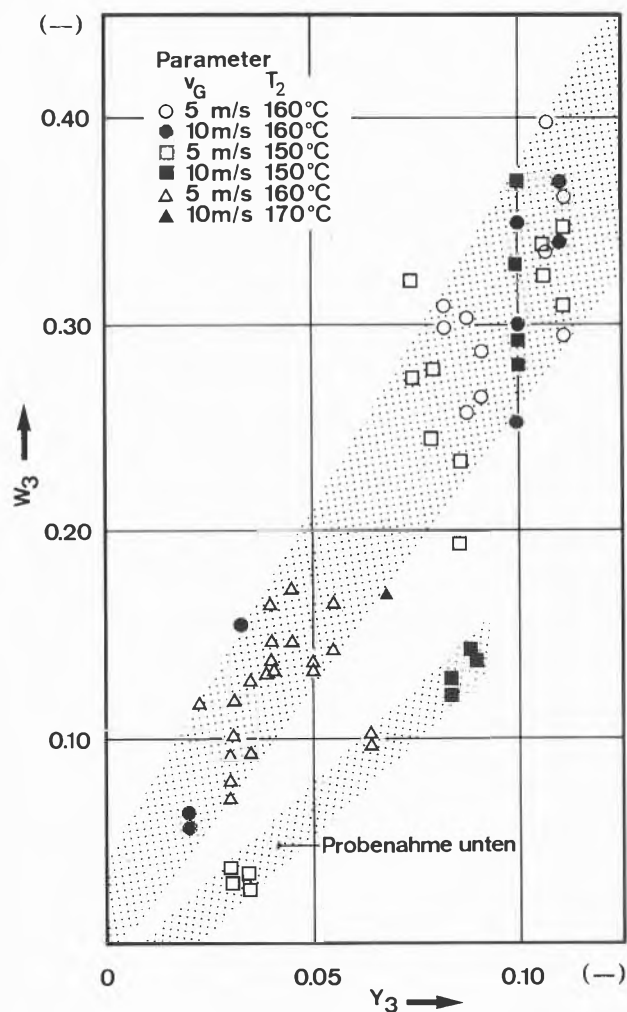


Abb. 5: Der Wasseranteil im Kondensat W_3 in Abhängigkeit zum Wasseranteil im Gasgemisch Y_3 und bei einem NH_3/CO_2 -Molverhältnis von 0.7

Vergleich gemessener Taupunkte mit denjenigen von Lemkowitz [2]. Die Übereinstimmung ist gut.

7. Zusammenfassung

Zur Untersuchung der Partialkondensation eines Kohlendioxid-Ammoniak-Wasser Gasgemisches werden Versuchseinrichtungen und Experimentiermethoden beschrieben. Das Kernstück der Apparatur bildet ein 2 m langes, vertikal gelagertes Rohr, das vom Gasgemisch und Kondensat im Gleichstrom durchströmt wird. Die Messergebnisse werden mitgeteilt für Drücke von 68 und 131 bar, für einen Temperaturbereich von 170 bis 180 °C, bei einem Ammoniak/Kohlendioxidverhältnis von 0,7 und einem Wasseranteil von 0,03 bis 0,11 im eintretenden Gasgemisch. Gemäss der Problemstellung kann abschliessend folgendes festgehalten werden: Der Wasseranteil im Kondensat hängt wesentlich von demjenigen im Gasgemisch ab. Ersterer nimmt zu mit zunehmendem Wasseranteil im Gasgemisch. Die Wasserabreicherung im Gasgemisch nimmt mit abnehmender Kühltemperatur zu. Mit abnehmendem Wasseranteil im Gasgemisch nimmt der minimale Druck zu, bei dem Kondensation möglich ist. Ein an Carbaminat armes Kondensat ist durch hohen Wasseranteil im Gasgemisch und/oder tiefen Druck zu erreichen. Der bei Harnstoffsynthesebedingungen erreichbare Wasseranteil von über 5 mol % im Gasgemisch ist aufgrund der Phasengleichgewichtsuntersuchungen von Durisch [3] nicht realistisch. Daraus lässt sich folgern, dass bei Harnstoffsynthesebedingungen sich kein an Wasser reiches und an Carbaminat armes Kondensat erzeugen lässt.

Die Autoren danken den Emser Werken AG (7013 Domat/Ems) für die Finanzierung der Arbeit, den Herren Dipl. Ing. H. W. Philipp und Dr. M. Mayer für die fachliche Unterstützung und den Herren Dipl. Chem. K. Remse und Dr. A. Kretzer für die Besorgung der chemischen Analysen.

Symbolverzeichnis

p_{TOT}	Druck des Gasgemisches	[bar]
T_1	Kühltemperatur am Eintritt der Kondensationsstrecke	[°C]
T_2	Kühltemperatur am Austritt der Kondensationsstrecke	[°C]
T_3	Gasgemisch-Temperatur am Eintritt	[°C]
T_4	Gasgemisch-Temperatur am Austritt	[°C]

v_G	Gasgeschwindigkeit am Eintritt	[m/s]
Y_1	Molanteil von Kohlendioxid im Gasgemisch (mol/mol)	[-]
Y_2	Molanteil von Ammoniak im Gasgemisch	[-]
Y_3	Molanteil von Wasser im Gasgemisch	[-]
W_3	Massenanteil von Wasser im Kondensat	[-]
W_4	Massenanteil von Harnstoff im Kondensat	[-]
W_5	Massenanteil von Ammoniumcarbaminat im Kondensat	[-]
W_6	Massenanteil von Carbaminsäure im Kondensat	[-]
W_{CA}	Massenanteil von Carbaminat (Summe von W_5 und W_6)	[-]

Literatur

- 1 Kawasumi S.: Equilibrium of the $CO_2-NH_3-Urea-H_2O$ System under High Temperature and Pressure: Bull. Chem. Soc. Japan, 24 (1951) 148; Bull. Chem. Soc. Japan, 25 (1952) 227; Bull. Chem. Soc. Japan, 26 (1953) 218; Bull. Chem. Soc. Japan, 26 (1953) 222; Bull. Chem. Soc. Japan, 27 (1954) 254.
- 2 Lemkowitz, S.M.: Phase and Corrosion Studies of the Ammonia-Carbon Dioxide-Water System at the Conditions of the Hot Gas Recirculation Process for the Synthesis of Urea. Diss. TH Delft 1975.
- 3 Durisch, W.: Experimentelle und thermodynamische Untersuchung des Siedegleichgewichts des System $CO_2/NH_3/H_2O$ unter Harnstoffsynthese-Bedingungen. Diss. ETH-Zürich, Nr. 6238, 1978.
- 4 Verbrugge, P.: Vapour-Liquid Equilibria of the Ammonia-Carbon Dioxide-Water System. PhD Thesis TH Delft, Delft University press 1979.
- 5 Lemkowitz, S.M., Van Erp, J.G. and Van den Berg, P.J.: Dew-Point Measurements of Ammonia-Water-Carbon Dioxide Mixtures at Urea Syntheses Conditions. Delft Progr. Rep., 3 (1978), 83.
- 6 Kucheryavii, V. I., Sarbaev, A.N., Noroselova, N. V. and Skotnikova, L. K.: Conditions of compressing gas mixtures of ammonia-carbon dioxide-water during synthesis of urea from ammonia and carbon dioxide. Issled. Obl. Neorg. Tekhnol. (1972) 48, Chem. Abstr., 77 (1972) 166635 a.
- 7 Lemkowitz, S.M., De Cooker, M.G.R.T. and Van den Berg, P.J.: Some fundamental aspects of urea technology, Proceedings No. 131, The Fertilizer Society, 1972.
- 8 Luder, J.: Partialkondensation eines Kohlendioxid-Ammoniak-Wasser Gasgemisches. Diss. Nr. 6696, ETH-Zürich 1980.
- 9 Durisch, W., Buck, A. und Luder, J.: Der Gleichgewichtsdruck des Systems $CO_2/NH_3/H_2O$ bei Harnstoffsynthese-Bedingungen. Chimia 31 (1977) 296.
- 10 Durisch, W. und Buck, A.: Zusammensetzung und Dichte der Harnstoffschmelze und der koexistierenden Gasphase. Chimia 29 (1975) 436.

Biotechnologie – Möglichkeiten und Grenzen

(IC.) Durch zwei Ereignisse ist die Biotechnologie aus der Rolle einer Spezialwissenschaft in den Mittelpunkt des Interesses gerückt worden: Auf der einen Seite hat die drängende Notwendigkeit, neue, vom Erdöl unabhängige Ressourcen zu erschliessen sowie die sich immer rascher anhäufenden Massen der häuslichen, landwirtschaftlichen und industriellen Abfälle im Sinne einer Beseitigung oder Wiederverwendung zu bewältigen, eine Rückbesinnung auf das grosse Potential biologischer Verfahren bewirkt. Auf der anderen Seite haben neue wissenschaftliche Erkenntnisse über die Möglichkeit der Kultivierung lebender Zellen sowie der gezielten Veränderung genetischer Informationen das Potential der in biologischen Systemen ausnutzbaren chemischen Reaktionen immer erweitert. Diese Entwicklungen haben zusammen mit Fortschritten auf analytischem und verfahrenstechnischem Gebiet sowie der prinzipiellen Umweltfreundlichkeit der biologischen Verfahren zu einer Renaissance der Biotechnologie geführt. Die Voraussagen, dass ein Zeitalter der Biologie dem Atomzeitalter nachfolgt, scheinen sich damit zu bewahrheiten.

Was bedeutet Biotechnologie?

Biotechnologie bedeutet die Nutzbarmachung von Kräften der lebenden Natur für den Menschen. Die chemischen Prozesse der Zellen, welche Leben, Vermehrung und Weiterentwicklung bewirken, werden dazu eingesetzt, Arzneimittel für uns zu synthetisieren, Treibstoffe aus unseren Abfällen zu gewinnen und Schadstoffe aus den Abwässern zu entfernen. Bakterien, Pilze, Zellen von Pflanzen und Tieren werden unsere Chemiker, Ingenieure und Agronomen, sie übernehmen einen Teil der Arbeiten, die wir bisher in chemischen und pharmazeutischen Fabriken sowie Versuchsgütern durchgeführt haben. Da sie feinere und präzisere Werkzeuge haben, als uns bisher zur Verfügung standen, ermöglichen sie die Entwicklung ganz neuartiger Prozesse und Stoffe. Dieses Konzept ist keine Schöpfung der letzten Jahre, nicht einmal der Neuzeit. Der uralte Prozess der Produktion von Alkohol in zuckerhaltigen Lösungen mit Hilfe von Hefen – Bierbrauen und Weinherstellung – ist ein biotechnologisches Verfahren, genauso wie die Herstellung von Brot, Käse und vielen anderen Lebensmitteln. Mit der Produktion von Penicillin durch Schimmelpilze hat die biologische Verfahrenstechnik schon vor über 30 Jahren eine Höchstleistung vollbracht. Neu ist die konsequente Entwicklung dieser Technologie für alle denkbaren Anwendungsbereiche und die Zusammenfassung vieler Einzelentwicklungen aus verschiedenen Arbeitsgebieten zu einer Zielrichtung. Biochemiker, Mikrobiologen, Genetiker, Verfahrenstechniker, Ingenieure und viele andere Fachleute vereinigen hierbei ihre Kenntnisse und Ideen: Biotechnologie ist eine interdisziplinäre Wissenschaft.

Zellen – Werkzeuge der Biotechnologie

Während bis vor etwa einer Dekade, von Ausnahmefällen abgesehen, nur Mikroorganismen (Bakterien, Pilze, Hefen) im technischen Massstab gezüchtet und für biologische Verfahren eingesetzt werden konnten, ist seit einigen Jahren eine stürmische Entwicklung auf dem Gebiet der Kultivierung von pflanzlichen, tierischen und auch menschlichen Zellen im Gange. Das Arsenal der in der Biotechnologie anwendbaren lebenden Zellen erfährt damit derzeit eine entscheidende Erweiterung. Um mit Hilfe von Mikroorganismen Stoffe zu gewinnen, müssen die Organismen in speziellen Reaktionsgefässen in Lösungen geeigneter Nährstoffe – meist unter Belüftung – im grossen Massstab vermehrt und zur Stoffproduktion angeregt werden («Massenkultur» und «Biosynthese»). Beispiele hierfür sind die Herstellung von Antibiotica und von Enzymen (z.B. für Waschmittel). Man kann den Mikroorganismen aber auch durch chemische Synthese vorgefertigte Moleküle anbieten und diese in

gezielter Weise weiterverarbeiten lassen («Biotransformation»). Die hohe Spezifität der in den lebenden Zellen vorhandenen Enzyme gestattet dabei Reaktionsschritte, die der synthetischen Chemie nicht zugänglich sind. Ein Beispiel hierfür ist die Umwandlung von Vorstufen der Steroidhormone zu den aktiven Wirkstoffen mit Hilfe von Pilzen und Bakterien.

Während die Massenproduktion von Mikroorganismen bereits eine etablierte (wenn auch teilweise noch empirische) Technik ist, steht die Züchtung von pflanzlichen und vor allem von tierischen Zellen ausserhalb des normalen Gewebeverbandes noch am Anfang der technischen Realisierung. Die Entwicklung geeigneter Reaktionsgefässe und vor allem einfach zusammengesetzter, billiger Nährlösungen ist ein intensiv bearbeitetes Gebiet. Bei Zellen tierischen Ursprungs besteht die Einschränkung, dass sie im natürlichen Zustand nicht unbegrenzt vermehrungsfähig sind, sondern nach einer endlichen Zahl von Teilungen die Vermehrung einstellen. Bisher musste man deshalb auf mehr oder weniger entartete Zellen zurückgreifen, welche die Vermehrungsbegrenzung, aber meist auch einen Teil der biosynthetischen Leistungen verloren hatten. Hier werden viele neue Wege erprobt; vor allem werden Systeme entwickelt, in welchen auch nicht entartete Zellen mit Wuchsstoffen zur Dauervermehrung gebracht und mit Stimulatoren zur Synthese wichtiger Produkte angeregt werden können.

Genetische Veränderungen

Es ist eine seit langem bekannte und ausgenutzte Tatsache, dass die biosynthetischen Fähigkeiten von Zellen durch genetische Veränderung optimiert und variiert werden können. Die klassische Methode war die Behandlung der Zellen mit mutagenen Strahlen oder Substanzen und die Prüfung der entstandenen Mutanten auf eventuelle Veränderungen im gewünschten Sinne – also eine empirische Verfahrensweise. Immerhin sind mit dieser Methodik – insbesondere durch Mechanisierung der Ausleseverfahren – erstaunliche Erfolge erzielt worden: zum Beispiel konnte mit Hilfe von immer weiter verbesserten Mutanten die Ausbeute an Penicillin innerhalb von 25 Jahren auf diese Weise etwa auf das Tausendfache der Ausgangswerte gesteigert werden.

In zunehmendem Masse wird es möglich, genetische Veränderungen gezielt vorzunehmen und dadurch die biosynthetischen Fähigkeiten von Zellen nach Bedarf zu verbessern oder sogar neue biosynthetische Fähigkeiten zu erzeugen.

Bioverfahrenstechnik

Die Bioverfahrenstechnik, die Arbeitsmethode der Biotechnologie stammt von der chemischen Verfahrenstechnik ab, hat aber durch die speziellen Anforderungen des Arbeitens mit lebenden Zellen und immer stärkere Spezialisierung den Status einer eigenständigen Technologie erreicht.

Das hauptsächlichliche Produktions-Werkzeug des Arbeitsgebietes sind spezielle Bioreaktoren – «Fermenter» genannt –, sterilisierbare Kessel mit Rührwerk, Belüftung sowie Mess- und Regleinrichtungen, in denen die Vermehrung der Zellen und die Stoffproduktion bzw. -umwandlung erfolgt. Bioreaktoren gibt es je nach Verwendung in sehr unterschiedlichen Grössen, von weniger als einem Liter für die Züchtung tierischer Zellen bis zu 1 Million Liter für die Produktion von Aminosäuren und Antibiotica. Diese Bioreaktoren sind überwiegend Abwandlungen der in der chemischen Technologie üblichen Rührwerkskessel; Betrieb und Reaktionskontrolle erfolgen in vielen Fällen noch empirisch, die Ausarbeitung biotechnologischer Verfahren beruht noch zuviel auf reinem Ausprobieren.

Daher liegt ein Schwerpunkt der Bioverfahrenstechnik bei der Entwicklung von für die verschiedenen Prozesse optimal geeigneten Bioreaktor-Systemen. Dazu gehören vor allem die Entwicklung neuer Reaktortypen, die Schaffung von Mess- und Regelorganen für die Prozesskontrolle sowie die Ausschöpfung aller moderner Möglichkeiten für eine kontinuierliche Analytik.

Der Einsatz von modernen Bioreaktor-Systemen, in die alle diese Elemente sowie die notwendigen Datenerfassungs- und Steuereinheiten, vorzugsweise mittels Mikroprozessoren, integriert sind, wird dazu beitragen, biotechnologische Verfahren ebenso vorhersehbar und präzise wie chemische Verfahren durchzuführen.

Enzymtechnologie

Eine Reihe biotechnologischer Verfahren – insbesondere bei der Biotransformation – kann man so durchführen, dass aus den Mikroorganismen die für die gewünschte Reaktion notwendigen Enzyme isoliert und in gereinigter Form in den Prozess eingesetzt werden. Dies hat den Vorteil, dass die Vermehrung der Organismen und die Bioreaktion voneinander getrennt durchgeführt werden können. Die Entwicklung und Herstellung der für diese und weitere Anwendungen (z. B. die analytische Chemie) benötigten Enzympräparate, die Enzymtechnologie, ist ein besonderer Zweig der Bioverfahrenstechnik.

Eine wichtige Arbeitsrichtung der Enzymtechnologie führt dahin, die für Bioreaktionen eingesetzten Enzyme nicht in gelöster Form, sondern an Träger fixiert in unlöslicher Form (Säulenreaktoren) oder zwischen Membranen eingeschlossen (Membranreaktoren) einzusetzen, wodurch kontinuierliche Verfahren mit Regenerierung der Enzyme möglich werden.

Schliesslich kann man heute auch intakte Mikroorganismen in unlöslichen Matrices fixieren, sie in dieser Form in cyclischen Prozessen abwechselnd zur Biosynthese bzw. Biotransformation verwenden und durch Nährlösungen wieder regenerieren.

Ökologie

Die wesentlichen ökologischen Merkmale der Biotechnologie können folgendermassen zusammengefasst werden: die Möglichkeit, einen gegenüber der synthetischen Chemie geringeren Energieverbrauch zu erreichen und die geringere Belastung der Umwelt und Abwässer. Es werden zur Produktion keine gefährlichen Chemikalien benötigt und es entstehen in viel geringerem Umfang belastende Rückstände und Nebenprodukte. Es treten aber auch spezielle Probleme auf, z. B. die Belastung von Versorgung und Abwasser durch die grossen Flüssigkeitsvolumina sowie die sinnvolle Verwertung der bei den Bioprozessen anfallenden Zellmassen.

Risiken der Biotechnologie

Bei den Risiken sind bisher diejenigen der Gentechnologie besonders diskutiert worden. Jedoch muss man sagen, dass das Risiko hierbei weniger in der (unbeabsichtigten) Schaffung neuer pathogener Organismen liegt, sondern in der Empfindlichkeit der veränderten Stämme. Zum Beispiel ist es eine offene Frage, ob ein Bakterium, dem die Fähigkeit zum Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe eingesetzt wurde, unter den Betriebsbedingungen der Abwasserbehandlung überleben und arbeiten kann. Es besteht auch die Gefahr, dass unter diesen Bedingungen die eingesetzten genetischen Informationen wieder verlorengehen. Jedoch ist das Auftreten genetisch veränderter Mikroorganismen bei (unbeabsichtigter) Fehlsteuerung von Fermentationen (Temperaturänderung, Nährstoffdefizite, o. ä.) prinzipiell nicht auszuschliessen. Es ist denkbar, dass dabei auch einmal Varianten entstehen können, die Giftstoffe – wie z. B. Aflatoxine – bilden. Eine weitere, potentielle Gefahrenquelle kann in der allgemeinen Verbreitung geringerer Mengen von antibiotisch oder toxisch wirkenden Stoffen liegen. Daher ist sowohl die Untersuchung möglicher Risikofaktoren als auch die Ausarbeitung wirksamer Prozesskontrollen eine Notwendigkeit. In Gutachten verschiedener Untersuchungskommissionen sind die Problematik und Empfehlungen zu deren Bearbeitung zusammengefasst worden.

Eine Vielfalt von Einsatzmöglichkeiten

Auf dem Gebiet der Entsorgung und des Recyclings sind Projekte zur Entlastung der Umwelt und zur ökonomischeren Ausnutzung unserer Rohstoffe zu nennen: Beseitigung von Abfall- und Schadstoffen in der Abwasserreinigung (Kläranlagen betreiben die grössten Bioreaktoren überhaupt) sowie Verwertung von Haus-

halt-, Landwirtschafts- und Industrieabfällen zu wiederbenutzbaren Rohstoffen. Als Beispiele seien genannt der Einsatz von Mikroorganismen, die Phenole, Harnstoff und chlorierte Kohlenwasserstoffe abbauen sowie Metalle, Cyanide und anorganischen Stickstoff binden bzw. entfernen können, in biologischen Kläranlagen; die Gewinnung von Humus und Heizgas aus Haushaltsmüll; die Produktion von Biogas als Energiequelle aus landwirtschaftlichen Abfällen. Die biologische Wiederverwertung des Altpapiers (und anderer cellulosehaltiger Abfallprodukte) durch Fermentation zu Zuckern, Säuren oder Alkohol wird intensiv bearbeitet; jedoch ist noch ungeklärt, ob solche Verfahren für unser Land wirtschaftlich sein können.

Neue Rohstoffquellen

Auf diesem Gebiet rechnet man mit einem grossen Potential der Biotechnologie. Jedoch ist vor der industriellen Anwendung der vielen prinzipiell möglichen Verfahren die Wirtschaftlichkeit zu prüfen – eine Notwendigkeit, die leider nicht bei allen hochfliegenden Plänen beachtet worden ist. In vielen Fällen ist Europa vom Rohstoff her kein geeigneter Standort für solche Verfahren. Hier ist die Entwicklung von Verfahren in Europa und Transfer der Technologie in die dritte Welt ein geeignetes Konzept. In den Empfängerländern können unter Umständen auch in Europa nicht kompetitive Verfahren wirtschaftlich arbeiten.

Als besonders markante Entwicklungen sollen stellvertretend für viele andere drei Projekte genannt werden: Erstens die Gewinnung wertvoller Metalle, wie z. B. Kupfer und Uran aus Abraumbalden oder für konventionellen Abbau nicht lohnenden Erzen durch «Bacterial Leaching», d. h. Herauslösen der Metalle aus den Erzen mit Hilfe metalloxidierender Bakterien. In den USA z. B. werden schon 10% der Kupferproduktion mit diesen Verfahren erzeugt.

Zweitens die Produktion von Ethanol aus kohlenhydratreichen Pflanzen bzw. – Abfällen zur Verwendung als Treibstoff – allgemein bekannt ist das brasilianische Beispiel. Bei diesen Projekten sind natürlich nur solche mit einer positiven Energiebilanz sinnvoll – d. h. wenn die Energieausbeute im Motor grösser als der Aufwand zur Herstellung des Ethanols ist –, bisher ist dies für Zuckerrohr und Maisstärke gegeben. Für diese Verfahren ist der schöne Ausdruck «Energy Farming» geprägt worden. Nach den besten Schätzungen kann man auf diese Weise rund 0,5% der einfallenden Sonnenenergie nutzbar machen (weltweiter Mittelwert). Dies wird ausreichen, um etwa 2–5% des Treibstoffbedarfes durch Alkohol aus Bioverfahren ersetzen zu können. Drittens die Verwertung von Erdöl-Nebenfraktionen, Methan oder Methanol zur Assimilation in Mikroorganismen-Masse als «Single Cell Protein» zur Verwendung als Nahrungsrohstoff für die menschliche oder tierische Ernährung oder nach Fraktionierung auch als Quelle für verschiedene Chemierohstoffe, wie Proteine, Aminosäuren und Nukleinsäuren.

Fast alle bisher bekannten biotechnischen Verfahren zur Verwertung pflanzlicher Roh- und Abfallstoffe führen intermediär oder als Endprodukt zu Kohlenhydraten (Glucose, Saccharose, Isomerase oder Polymere). Zucker wird daher eines der wichtigsten Produkte der Biotechnologie und Rohstoff für eine grosse Zahl biologisch oder chemisch weiterverarbeiteter Substanzen: von manchen Fachleuten wird ein Zeitalter der «Zuckerchemie» vorausgesehen.

Chemische Spezialprodukte und Analytik

Die Produktion spezialisierter Chemierohstoffe ist das klassische Anwendungsgebiet biotechnologischer Verfahren, welches durch die obengenannten neuen Entwicklungen ebenfalls stark stimuliert worden ist. Interessant sind beispielsweise Produkte für die Nahrungsmittelindustrie, wie Aminosäuren für die Menschen- und Tierernährung, Trauben- und Fruchtzucker aus Maisstärke sowie Zitronensäure für die Getränkeherstellung, Enzyme zur Mehl- und Gemüseverarbeitung und viele andere mehr. Diese Produkte werden in grossen Mengen hergestellt (z. B. beträgt die jährliche Zitronensäure-Produktion 50 000 Tonnen) und dürfen oft

nicht einmal einen Franken pro Kilo kosten; es handelt sich um Biotechnologie im grossen Massstab, deren Verfahren einfach und billig sein müssen, um konkurrenzfähig zu sein.

Komplizierter und teurer sind die bekannten biotechnologischen Prozesse bei der Herstellung von Arzneimitteln wie z.B. Antibiotica, Steroidhormone oder Vitamine. Die Weiterentwicklung auf diesem Gebiet führt beispielsweise zur Herstellung von Alkaloiden durch Pflanzenzellkulturen und anderen spezialisierten Verfahren, an deren technischer Realisierung heute gearbeitet wird.

Noch feiner und aufwendiger sind die biotechnologischen Methoden, mit denen im kleinen Massstab hochwirksame Produkte, vor allem für die diagnostische und therapeutische Anwendung in der Medizin, erzeugt werden. Für diese Substanzen kann der Wert 1 Million Franken pro Gramm erreichen. Beispiele sind die Herstellung von spezifischen Diagnostica-Enzymen mit hochspezialisierten Bakterien-Mutanten, von Vaccinen gegen Virus-erkrankungen mit Hilfe rekombinanter Bakterienstämme, sowie – was heute kurz vor dem Stadium der technischen Realisierung steht – die Herstellung menschlicher Hormone mit klonierten Bakterien. Wieweit das Human-Interferon, für welches biotechnologische Herstellungsverfahren an vielen Stellen bearbeitet und dessen Wirkungen bei verschiedenen Krankheiten untersucht werden, Bedeutung als Arzneimittel erlangen wird, kann heute noch nicht sicher beurteilt werden.

Die Anwendung der Biotechnologie beschränkt sich aber nicht auf die Produktion (und den Abbau) von Stoffen; biotechnologische Methoden werden auch im Bereich der Analytik angewendet. Dort ist es ein wichtiges Ziel, die neu erarbeiteten Methoden zur Veränderung und Züchtung von Zellen aller Art auch zur Entwicklung neuer Untersuchungstechniken in vielen Lebensbereichen nutzbar zu machen. Genetisch vorprogrammierte Mikroorganismen können zur Testung von Umweltchemikalien eingesetzt werden; gezielt hybridisierte Zellkulturen werden einen Teil der Tierversuche in der Arzneimittelentwicklung ersetzen können. Kulturen stimulierter menschlicher Lymphzellen können

eventuell Fortschritte in der Diagnose und Verlaufskontrolle von Krebserkrankungen bringen. Mit spezifischen Gendefekten klonierte Zellen können zur Diagnose von Erbkrankheiten verwendet werden (die Heilung von Erbkrankheiten durch Übertragung von Zellen mit der fehlenden genetischen Information ist heute noch Utopie, scheint in der Zukunft aber durchaus realisierbar). Diese Liste wird in den nächsten Jahren ständig erweitert werden; die systematische Anwendung neuer biotechnologischer Verfahren für die Analytik und Diagnostik ist ein Gebiet, dem besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden sollte.

Zukunftsperspektiven

Biotechnologie hat bereits eine erhebliche volkswirtschaftliche Bedeutung erlangt, die sich in Zukunft auch auf den kritischen Sektoren wie Energie- und Rohstoffversorgung – wenn auch in einem realistisch zu sehenden, begrenztem Ausmass – bemerkbar machen wird. In Europa bestehen gute Voraussetzungen, eine führende Stellung auf diesem Gebiet zu erreichen; obwohl z.B. in USA und Japan grosse Fortschritte auf den biologischen Sektoren erzielt wurden, haben wir derzeit durchaus einen Vorsprung in der Technologie. Diesen gilt es zu nutzen und auszubauen.

Sozialökonomisch gesehen wird die Anwendung der Biotechnologie im hochspezialisierten Feinbereich und in der Analytik vielleicht einen noch grösseren Beitrag für die Gesellschaft leisten, z.B. wird die Erhaltung von Leben und Gesundheit mit Hilfe neuer Heilmittel und Diagnoseverfahren sicherlich menschlich und wirtschaftlich höher zu bewerten sein. Richtig verstanden und sinnvoll weiterentwickelt ist die Biotechnologie auch in unserer gegenüber der Technik zunehmend kritischeren Zeit ein positiver und richtungsweisender Ansatz. Die konzertierte Zusammenfassung der vielen Aktivitäten auf diesem Gebiet, sei es in Forschung, Entwicklung und Anwendung, sei es in Planung und Finanzierung, wird sich als lohnend erweisen.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes



ILMAC 81

8. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie

29. September bis 2. Oktober 1981
in den Hallen der Schweizer Mustermesse
in Basel

Verbunden mit der ILMAC 81 führt der Schweizerische Chemiker-Verband das

6. Schweizerische Treffen für Chemie

durch. Die Vortragsreihen wollen durch theoretische Betrachtungen die praktische Sparte der Fachmesse ergänzen. Wie in früheren Treffen wurden die Vortragsreihen von im Patronatskomitee beteiligten Gremien gestaltet.

Wir laden Sie zur Teilnahme an diesem 6. Treffen und zum Besuch der Fachmesse freundlichst ein.

Schweizerischer Chemiker-Verband
Der Präsident: Dr. Max Rutishauser
Der Vorsitzende der Wissenschaftlichen Kommission: Prof. Dr. T. Gäumann

Patronatskomitee

Schweizerisches Komitee für Chemie
Schweizerische Chemische Gesellschaft
Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie
Schweizerische Gesellschaft für Automatik
Schweizerische Gesellschaft für Klinische Chemie
Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie
Schweizerischer Verband für die Materialprüfung in der Technik
Schweizerische Vereinigung für Instrumentalanalytik und Mikrochemie
Schweizerische Vereinigung diplomierter Chemiker HTL
Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker
Verein Schweizerischer Lederindustrie-Chemiker
Eidgenössische Kommission für Lufthygiene
Schweizerische Gesellschaft für Biochemie
Schweizerische Gesellschaft für Mikrobiologie
SIA-Fachgruppe für Verfahrens- und Chemieingenieur-Technik
Schweizerische Gesellschaft für Thermoanalytik und Kalorimetrie
Internationale Biometrische Gesellschaft

- Begrüssung und Eröffnung*
Dienstag, 29. September 1981
- 10.30 Begrüssung und Eröffnung
Dr. F. Walthard, Generaldirektor der Schweizer Mustermesse, Basel
Prof. Dr. W. Richarz, ETH Zürich, Präsident des Organisationskomitees der ILMAC 81
Dr. A. Hartmann, Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie:
Die Wertschöpfung in der chemischen Industrie
- 11.00 Tonbildschau:
Chemie im Alltag: Fleisch
Prof. Dr. Chr. Schlatter, Institut für Toxikologie der ETH und Universität Zürich, Schwerzenbach:
Schadstoffe in unserer Nahrung?
Der Eintritt zur Eröffnung ist frei.
- Schweizerische Gesellschaft für Automatik**
Mittwoch, 30. September 1981
Aspekte der Mensch-Maschinen-Kommunikation (MMK) zur Führung automatisierter chemischer Prozesse
Tagungsleiter: Dr. Peter A. Fink, Direktionspräsident Elesta AG, Bad Ragaz
- 09.00 Begrüssung durch den Tagungsleiter
09.10 Dipl. Ing. R. J. Uhlig, Rütgerswerke Aktiengesellschaft, Duisburg:
Anforderungen and die MMK bei Chargenprozessen
- 09.30 Dipl. Ing. Thomas Giger, Viscosuisse AG, Emmenbrücke:
Die MMK vollautomatisierter diskontinuierlicher Prozesse
- 09.55 Prof. Dr. Ing. Georg Färber, Technische Universität München:
Fehlertolerante Rechnersysteme für die Prozessdatenverarbeitung
- 10.30 Dr. L. P. Goodstein, Risø National Laboratory, Roskilde (DK):
Structured Displays for the Process Operator
- 11.00 Robert F. Sapita, The Foxboro Company, Foxboro (USA):
The interface, Man-Machine or Man-Process
- 11.40 Diskussion
- 12.00 Mittagspause
Tagungsleiter: Dr. Theo Trüeb, Ciba-Geigy AG, Basel
- 13.45 Dr. Jan Wirstad, Ergonomrad AB, Kalstad (S):
Job Training, Planning and Design for Process Plant Operators
- 14.15 Dr. Traugott von Hoffmann, F. Hoffmann-La Roche & Co AG, Basel:
Vorstellungen, Wünsche und Aspekte der MMK aus Anwendersicht
- 15.00 Dr. Ing. Arthur B. Aune, Sintef, Trondheim (N):
Process Supervision of a Sulphite Pulp Mill entirely via Graphic Color CRT's
- 15.40 Oliver Finn Jacobsen, Risø National Laboratory, Roskilde (DK):
Sneak Path Analysis—A Method of Hazards Identification of Human Erroneous Human Acts in Process Plants

- 16.00 Prof. Dr. Ing. *Henk G. Stassen*, Technische Hogeschool Delft (NL):
Human Performance Models in the Control of Complex Processes
16.40 Diskussion
17.00 Schlusswort des Tagungsleiters

Schweizerische Gesellschaft für Thermoanalytik und Kalorimetrie

Mittwoch, 30. September 1981

Chemische Thermodynamik in der angewandten Forschung

Tagungsleiter: *E. Marti*, Ciba-Geigy AG, Basel

- 09.30 Begrüssung
09.40 *J. F. Oth*, ETH Zürich:
Application of scanning calorimetry to the investigation of reaction mechanisms
10.40 Pause
11.00 *H. Weber* und *O. Haas*, EIR Würenlingen:
Neue Anwendungen der Kalorimetrie
11.50 *E. Brogli*, *R. Gyax* und *M. Meyer*, Ciba-Geigy AG, Basel:
Bestimmung von Sicherheitskennwerten mit thermoanalytischen und kalorimetrischen Methoden
12.20 Schluss der Vormittagssitzung
14.00 *R. Gyax* und *G. Giger*, Ciba-Geigy AG, Basel und Schweizerhalle:
Sicherheit in der chemischen Produktion: Adiabatische Messmethoden für die Festlegung sicherer Temperaturen
14.30 *J. Hakl* und *A. Meduna*, Sandoz AG, Basel:
Adiabatische Messungen im SEDEX
14.50 *V. Schlichenmaier* und *W. Surer*, Perkin-Elmer AG, Küssnacht:
Erkennung und Analyse von polymorphen Gemischen: Eine Anwendung für DSC mit hoher Auflösung
15.20 Pause
15.40 *R. Riesen*, Mettler Instrumente AG, Greifensee:
Untersuchung von Glasumwandlungen – ein Vergleich von DSC und TMA
16.00 *H. Wyden*, Mettler Instrumente AG, Greifensee:
Thermogravimetrische Bestimmung der Hauptkomponenten in technologischen Elastomersystemen
16.20 *B. F. Rordorf*, *E. Marti*, *G. Ebner* und *H. M. Widmer*, Ciba-Geigy AG, Basel:
Der Partialdruck: Ein wesentlicher Parameter in der angewandten chemischen Forschung
16.50 Schluss der Nachmittagssitzung
17.00 Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Thermoanalytik und Kalorimetrie

Schweizerische Gesellschaft für Thermoanalytik und Kalorimetrie

Donnerstag, 1. Oktober 1981

Chemische Thermodynamik in der angewandten Forschung

Tagungsleiter: *H. R. Oswald*, Universität Zürich

- 09.30 Frau *E. Blazsò*, Universität Zürich und Landis & Gyr AG, Zug:
Thermochrome Systeme und ihre thermoanalytische Charakterisierung

- 10.30 Pause
10.50 *M. Müller-Vonmoos* und *G. Kahr*, ETH Zürich:
Thermoanalytisch-massenspektroskopische Untersuchungen von Tonen
11.20 *E. Erdös*, *E. Denzler* und *H. Altorfer*, Gebrüder Sulzer AG, Winterthur:
Calciumkupferhydroxidchloride
11.40 *P. Tissot* et *H. Brunskill*, Université de Genève:
Détermination des diagrammes de phases PbO–Pb ($\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}$)O₃ et PbO–Pb ($\text{Mn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}$)O₃
12.00 Schluss der Vormittagssitzung
13.40 *R. Halonbrenner*, Wissenschaftlicher Dienst, Stadt Zürich:
Die Thermoanalyse als Hilfsmittel des Kriminaltechnikers
14.10 *S. Bukowiecki*, Cerberus AG, Männedorf:
Gas-Metalloxidwechselwirkung
14.40 Pause
15.00 Diskussionsrunde
Angewandte chemische Thermodynamik in Forschungsbereichen der Hochschule und der Industrie
16.30 Schluss der Tagung

SIA-Fachgruppe für Verfahrens- und Chemie-Ingenieurtechnik

Donnerstag, 1. Oktober 1981

Verfahrens- und chemische Reaktionstechnik

Tagungsleiter:

- *Dr. A. Guyer*, Escher Wyss AG, Zürich,
Mechanische Verfahrenstechnik
 - Prof. Dr. *W. Richarz*, ETH Zürich,
Chemische Reaktionstechnik
 - Prof. Dr. *F. Widmer*, ETH Zürich,
Thermische Verfahrenstechnik
- 09.00 Begrüssung durch die Tagungsleiter
09.10 Kurzvorträge der Arbeitsgruppen Mechanische-, Thermische Verfahrenstechnik und Chemische Reaktionstechnik
14.00 Hauptreferate:
– Prof. Dr. *F. Wolf*, Martin Luther Universität Halle, DDR:
Fortschritte auf dem Molekularsiebsektor
– Dr. *W. Regenass*, Ciba-Geigy AG, Schweizerhalle:
Reaktionstechnik für die Spezialitätenchemie
16.00 Generalversammlung der Fachgruppe Verfahrens- und Chemie-Ingenieurtechnik

Schweizerische Gesellschaft für Mikrobiologie

Donnerstag, 1. Oktober 1981

Biotechnologie

Tagungsleiter: Prof. Dr. *Jakob Nüesch*, Ciba-Geigy AG, Basel

- 09.00 Begrüssung und Einleitung durch den Tagungsleiter
09.15 Prof. Dr. *H. Dellweg*, Institut für Gärungsgewerbe und Biotechnologie, Berlin:
Biotechnologie in ihrem zweiten Jahrzehnt
10.45 Dr. *Giuseppe Miozzari*, Ciba-Geigy AG, Basel:
Einblick in die Gentechnik
11.45 Mittagspause
14.00 Dr. *A. Zehnder*, EAWAG, Dübendorf:
Die Zukunft der Bioenergie

- 15.00 Dr. U. von Stockar, Institut de génie chimique, EPFL-Eucublens:
Stoff-, Wärme- und Impulstransport in Bioreaktoren
- 16.00 Schlusswort des Tagungsleiters

Schweizerische Vereinigung diplomierter Chemiker HTL

Freitag, 2. Oktober 1981

Qualitätssicherung und Produkthaftungspflicht

Tagungsleiter: L. Scheck, Ciba-Geigy AG, Basel

- 08.30 Begrüssung durch den Tagungsleiter
- 08.40 Dr. J. Rutschmann, Direktor, Konzernabteilung Oekologie, Sicherheit, Qualitätssicherung, Sandoz AG, Basel:
Qualitätssicherung als Teil der Unternehmenspolitik
- 09.00 Dr. R. Weber, Leiter Qualitätssicherung Siegfried AG, Zofingen:
Was ist Qualität?
- 09.45 Dr. P. Fischer, Kontrollabteilung F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel:
Qualitätssicherungssysteme in der chemischen Produktion pharmazeutischer Wirkstoffe
- 10.30 Dr. M. Hohl, Schweizerische Sprengstoffabrik, Dottikon:
Qualitätssicherung aus der Sicht des Betriebes
- 11.15 A. Mützenberg, Leiter Werkingenieur-Dienste, Ciba-Geigy Werke Kaisten AG:
Qualitätssicherung und Anlageninstandhaltung
- 14.00 Dr. A. Escher, Leiter der Funktion Recht, Ciba-Geigy AG, Basel:
Produkthaftungspflicht aus der Sicht des Juristen
- 14.30 Dr. M. Kiry, Zentrale Funktion Recht, Ciba-Geigy AG, Basel:
Einige Gedanken zum Risiko-Management der Produkte-Haftpflicht und zur Industrie-Haftpflichtversicherung
- 15.00 Dr. Y. Siegwart, Chef Abteilung für Lebensmittelkontrolle, Bundesamt für Gesundheitswesen, Bern:
Gesetzliche Anforderungen an die Lebensmittel und Qualitätssicherung aus der Sicht des Bundesamtes für Gesundheitswesen
- 15.45 K. Bär, Qualitätsleiter, Cerberus AG, Männedorf,
Vorstandsmitglied der SAQ:
Vorstellung der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Qualitätsförderung, SAQ
- 16.15 Schlussdiskussion

Auskünfte:

Sekretariat ILMAC 81, Postfach, CH-4021 Basel,
Telefon 061/26 20 20, Telex 62 685

Chronik

Hochschulnachrichten

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Dr. Michael Grätzel wurde zum Ordinarius für physikalische Chemie befördert.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Prof. Dr. Roman Bach, Professor für Bodenkunde, ist am 13. Juli 1981 verstorben.

Veranstaltungen

Inland

Biochemische Vereinigung Bern. 18.9.1981: Symposium der Schweizerischen Gruppe für Bioenergetik: Ausgewählte Themen zur Funktion von Chloroplasten und photosynthetisierenden Membranen. (Ab 09.30–17.15 Uhr im Hörsaal N16 der Chemischen Institute der Universität, Freiestrasse 3, 3012 Bern).

Société Chimique de Genève. 29.9.1981: Prof. Dr. F. Vögtle (Institut für organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn, D 5300 Bonn 1), Complexation of Ions and Neutral Molecules by Novel Ligand Systems (Um 17.30 Uhr Sciences II, auditoire A-100, 30, quai Ernest Ansermet, 1211 Genève 4).

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Herbstversammlung am 16. Oktober 1981 in Bern, Chemische Institute der Universität, Freiestrasse 3.

08.30 Uhr Geschäftlicher Teil

09.00 bis ca. 18.00 Uhr Wissenschaftlicher Teil.

Die Vorträge der Sektion Organische Chemie finden in den Hörsälen U113 und NE16 statt. Im Untergeschoss sind die Posters der Sektionen für Anorganische und Koordinationschemie sowie Physikalische Chemie aufgestellt. Die Vorträge des Symposiums über «Dynamische Aspekte der Anorganischen Chemie» werden im gegenüberliegenden Gemeinschaftshörsaal des Physiologischen Instituts der Universität, Muesmattstrasse, gehalten.

Allfällige Anfragen betreffend das Programm der Veranstaltung bitten wir zu richten an Dr. O. Rohr, CIBA-GEIGY AG, 4002 Basel.

Ausland

19ème Semaine d'Etude de Chimie Organique

La 19ème SECO aura lieu dans la région de Grenoble (France) du 9 au 15 mai 1982. Cette réunion est destinée aux jeunes chercheurs qui ont ainsi l'occasion d'échanger leurs idées et leurs réflexions sur divers problèmes chimiques d'actualité et aussi de nouer des liens durables et féconds. Quelques collègues des pays voisins pourront être acceptés, cependant la langue officielle sera le Français.

Les demandes de participation doivent être adressées avant le 20 décembre 1981 à Claude Dupuy, UER de Chimie, USMG, BP 53 X, F-38041 Grenoble-Cédex, France.

Buchbesprechungen

Advances in Biochemical Engineering. Vol. 18: Plant Cell Cultures II.

Ed. A. Fiechter. 1980. 90 figs., VII + 193 Pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Cloth DM 76,-.

In this second volume, the emphasis is on using plant cell culture techniques as a tool to understand plant growth and development. Thus, the interests here are definitely scientific rather than technological.

Considering each chapter briefly:

"Plant Tissue Culture and the Cell Cycle", by P. J. King (38 pages, 23 figures, 127 references) focuses on the methods of measuring the biochemical details involved in the plant cell cycle of growth and division. The methods of using synchronous cell populations is considered to avoid the difficulties in making measurements on single cells. The methodology used to study plant cell cycle synchronous and asynchronous cell culture is reviewed. Various theories and models for cell cycle regulation are considered. The author laments that relatively few groups are active in this area of work.

"Enzyme Regulation in Parsley and Soybean Cell Cultures", by K. Hahlbrock, J. Schröder and J. Vieregge (20 pages, 17 figures, and 42 references) is concerned with the regulation of enzymes in those particular pathways which vary greatly during plant development. The plant cell cultures used here provide stable model systems for these studies.

"Regeneration of Virus-Free Plants through in Vitro Culture", by P. J. Wang and C. Y. Hu (38 pages, 12 figures and 230 references). Virus infections of vegetatively propagated plants will be passed on from one crop to the next. Using "in vitro" methods, which are described here in great detail, the virus can often be eliminated. By using special techniques large numbers of virus free plants can be made available to commercial growers.

"Low Temperature Storage at Plant Tissue Culture", by L. A. Withers (150 pages, 225 references, 20 figures) considers freezing methods to stabilize and preserve plant tissue cultures. Although freeze preservation is not yet developed enough to be a routine method, considerable progress has been made for several plant species. Importance is given to understanding the mechanism of freeze tolerance.

"Control of Morphogenesis or What Shapes a Group of Cells", by K. Tran Thanh Van (20 pages, 28 references, 13 figs.) describes the various experimental systems used in studying the process of cellular differentiation to form various plant organs. Experiments are described with thinly sliced layers of cells from which, for example, flowers without stems, roots, and leaves can be induced to develop.

A subject index to this volume and an author index to Vol 1-18 are included.

I. J. Dunn

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. F-Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente. Teil 8: Aliphatische und aromatische Stickstoff-Verbindungen (Fortsetzung). Redakteur: D. Koschel. 1980. 2 Fig., 9 Tab. XVIII, 230 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Gebunden DM 619,-.

Im vorliegenden Band wird die Bearbeitung der aliphatischen und aromatischen Perfluorhalogenorgano-Verbindungen des Stickstoffs fortgeführt. Der erste Abschnitt befasst sich mit Nitroverbindungen, unter denen einige (z. B. BrCF_2NO_2) fungizide und pestizide Wirkung zeigen. Der folgende, umfangreichste Abschnitt behandelt Verbindungen mit NN-Bindungen. Der Band schliesst mit den Perfluorhalogenorgano-Stickstoff-Halogen-Verbindungen. Die Literatur ist bis Ende 1975 vollständig ausgewertet.

Paul Schindler

Rheology of Polymers

Von G. V. Vinogradov und A. Y. Malkin. 1980. 220 figs., 3 tab. XII + 467 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price cloth DM 98,-.

Im weiteren Sinne umfasst die Rheologie so unterschiedliche Phänomene wie die Kinetik schnell strömender Flüssigkeiten und den Bruch belasteter Festkörper. Zum Vorteil des Buches beschränken sich die Autoren jedoch auf die grundlegenden Konzepte (Spannungen und Deformationen sowie Scher- und Fließverhalten). Kein Zweifel, dass die Autoren auf diesem Gebiet anerkannte Experten sind.

In logischer Folge werden zunächst elastische, elastoplastische und linear-viskoelastische Körper behandelt, nachdem zuvor in einem besonders lesenswerten Abschnitt Sinn und Ziel «konstitutiver Gleichungen» erläutert worden sind. Auch den nicht-linearen Theorien wird, was sonst kaum üblich ist, ein eigener Abschnitt gewidmet.

Im Hauptteil des Buches werden die Beziehungen zwischen molekularen Parametern und den Fließeigenschaften (z. B. Viskosität, komplexen Moduln, Normalspannungen) von Polymerlösungen und -Schmelzen in übersichtlicher Weise ausführlich dargestellt. Den Abschluss mit etwa einem Sechstel des gesamten Umfangs bilden die theologischen Eigenschaften der Festkörper.

Bei einem Buch diesen Inhaltes drängt sich zwangsläufig ein Vergleich zu den «Viscoelastic Properties of Polymers» von J. D. Ferry (Wiley & Sons, New York, 1980) auf, das die gleiche Spannweite aber eben andere Schwerpunkte besitzt. Während bei Ferry eindeutig der Festkörper und die linear viskoelastischen Beziehungen im Vordergrund stehen, sind es bei Vinogradov und Malkin die Fließeigenschaften. Da überdies jeder Autor seine eigene Darstellungsweise hat, ergänzen sich beide Werke selbst da, wo sie sich überschneiden.

Vorteilhaft empfindet der Leser, dass die (bis etwa 1978 reichenden) Literaturzitate in dem hier besprochenen Werk als Fussnoten angeführt werden. Insgesamt ein ausgezeichnetes Buch, das jeder mit Vorteil zur Hand nimmt, der sich für die Mechanismen und Deformationsgesetze von Polymeren, eben für ihre Rheologie interessiert.

H. H. Kausch

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Uran, Ergänzungsband A3: Technologie. Verwendung. Redaktion: K.-C. Buschbeck. 1981. 82 Fig., 51 Tab. XXVII + 297 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis DM 732,-.

Der vorliegende Band behandelt die Technologie des Urans von seiner Gewinnung bis zur Herstellung von Kernbrennstoffen und deren Einsatz in den verschiedenen Reaktortypen. Das erste Kapitel befasst sich mit der Aufarbeitung von Uranerzen zum «yellow cake» (Ammoniumdiuranat) und enthält u. a. einen Abschnitt über die Möglichkeiten der Urangewinnung aus Meerwasser (die Weltozeane enthalten schätzungsweise 4×10^9 Tonnen U_3O_8). Das zweite Kapitel enthält die industriellen Verfahren zur Herstellung von metallischem Uran und wichtigen U-Verbindungen (UO_2 , UF_6 , Carbide, Nitride). Im dritten Kapitel wird die Eignung der verschiedenen Verbindungen als Kernbrennstoff untersucht, und im vierten Kapitel folgen die Verfahren zur Herstellung von Kernbrennstoffen. Im abschliessenden fünften Kapitel werden weitere technische Anwendungen von Uran (z. B. als Abschirmmaterial) erwähnt. Der Band wird als anspruchsvolle und vollständige Monographie auch ausserhalb des Kreises der normalen Gmelin-Kunden zahlreiche Interessenten finden. Die Literatur ist bis Mitte 1979 vollständig ausgewertet.

Paul Schindler

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. U-Uranium. Supplement Volume C11: Compounds with Selenium, Tellurium and Boron. Editors in Chief: *H. Katscher*. 1981. 144 ills. XIV + 213 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price cloth DM 629.-.

Der (unangebrachte) Vergleich mit dem Lehrbuch ist oft verblüffend: Was bei Cotton und Wilkinson (*Advanced Inorganic Chemistry*) in vier Zeilen beiläufig erwähnt wird, füllt hier einen Band. Tatsächlich sind die hier behandelten Systeme (U-Se, U-Te, U-B) relativ komplex. So gibt es sieben stöchiometrische Uranselenide, neun Telluride und vier Boride. Dazu kommen die zahlreichen ternären Verbindungen wie $UGeSe$, UOs_4B_4 und schliesslich die Selenite, Selenate, Tellurite, Tellurate und Borate des Urans. Ein Teil der Verbindungen weist interessante elektrische und magnetische Eigenschaften auf, die aber bisher keine technischen Anwendungen gefunden haben. Der Band ist wie üblich gut abgefasst und ansprechend gestaltet. Die Literatur ist bis Ende 1979 ausgewertet.

Paul Schindler

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Sb-Organostibony Compounds. Part 1: Compounds of Trivalent Antimony with Three Sb-C Bonds. Editor: *H. Bitterer*. 1981. X + 217 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price cloth DM 631.-.

Vom enormen quantitativen Wachstum der metallorganischen Chemie im vergangenen Jahrzehnt ist auch das Element Antimon erfasst worden. Die Zahl heute bekannter antimonorganischer Verbindungen übersteigt laut Vorwort des vorliegenden Bandes 3000. Ungefähr die Hälfte wurde während der letzten zehn Jahre erstmals synthetisiert und beschrieben. Das Gmelin-Institut beabsichtigt die Publikation einer umfassenden Übersicht über dieses Gebiet. Der vorliegende erste Band «Organostibony Compounds, Part 1» beschreibt Verbindungen des formal dreiwertigen Antimons von der allgemeinen Formel SbR_3 , in denen Antimon drei sigma Bindungen zu organischen Gruppen besitzt. Der Band beginnt mit einer sehr umfangreichen und ausführlichen Liste allgemeiner Literatur. Unter den aufgeführten Monografien befinden sich nur wenige, die spezifisch der antimonorganischen Chemie gewidmet sind. Das erste, und bei weitem umfangreichste, Kapitel beschreibt einkernige Verbindungen. Die zwei folgenden kurzen Kapitel sind den wenigen bekannten vier- und mehrkernigen Verbindungen sowie unspezifizierten Stibinen aus der Patentliteratur gewidmet. Der Band schliesst mit einem Formelregister, das den Einstieg erleichtert. Verfasst wurde der Band in englischer Sprache durch *M. Wieber*, Universität Würzburg. Die Literatur wurde bis Ende 1978, in Ausnahmefällen darüber hinaus, ausgewertet.

Hans U. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Fe-Eisen-Organische Verbindungen. Teil A: Ferrocen 7. Hauptredakteur: *A. Slawisch*. 1980. 9 figs. XIV + 270 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 657.-.

Mit dem vorliegenden Band beginnt die Besprechung der unverbrückten, disubstituierten Ferrocene $FeC_{10}H_8R^1R^2$. Er umfasst die Verbindungen, deren Substituenten die Elemente C, H und Halogene enthalten, sowie einen Teil der O-haltigen Substituenten: Alkohole, Phenole, Ester, Aether, Acetale und Aldehyde. Die Darstellung ist wiederum kompakt und sehr übersichtlich. Für jede Klasse von Verbindungen sind zunächst Herstellung (Ausbeute) sowie die wichtigsten Merkmale (Farbe, Smp., H-NMR-Spektrum) in Tabellen zusammengefasst; anschliessend werden die einzelnen Verbindungen in kurzen Abschnitten charakterisiert. Die Literatur ist bis Ende 1979 vollständig berücksichtigt.

Paul Schindler

The Handbook of Environmental Chemistry

Vol. 1, Part A: The Natural Environment and the Biogeochemical Cycles. Editor: *O. Hutzinger*. 1980. 54 figs., 59 tab. XII + 258 p. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price cloth DM 98.-.

Vol. 2, Part A: Reactions and Processes. Editor: *O. Hutzinger*. 1980. 66 figs., 27 tab. XVIII + 307 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price cloth DM 126.-.

Vol. 3, Part A: Anthropogenic Compounds. Editor: *O. Hutzinger*. 1980. 61 figs., 73 tab. XIII + 274 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price cloth DM 98.-.

Die zur Besprechung vorliegenden drei Bücher sind die Teile A eines vorläufig auf drei Bände mit je zwei Teilen veranschlagten Handbuchs. Band 1 befasst sich mit den grossen natürlichen Reservoiren und den biogeochemischen Kreisläufen. Band 2 enthält Kapitel über umweltchemisch relevante Reaktionen und Transportprozesse, Band 3 schliesslich behandelt anthropogene Stoffe. Ein definitives Urteil, vor allem auch über das Konzept des Herausgebers, wird man sich erst bilden können, wenn auch die Teile B erschienen sind. Vorläufig kann festgestellt werden, dass es dem Herausgeber zumindest gelungen ist, ein Team von anerkannten Spezialisten als Mitarbeiter zu gewinnen. Trotzdem vermag das Vorliegende nicht recht zu befriedigen. Dies mag vorab daran liegen, dass den Autoren im Schnitt pro Artikel nur gerade 27 Seiten zugestanden wurden. Wenn auf so engem Raum grosse Gebiete wie «Chemische Ozeanographie» oder «Die Hydrosphäre» dargestellt werden sollen, so bedeutet dies auch für kompetente Autoren eine eindeutige Überforderung. Diese Überforderung manifestiert sich vorerst darin, dass Titel und Inhalt einzelner Beiträge nicht genau übereinstimmen. So findet man unter dem Titel «The Atmosphere» (*M. Schidlowski*) im wesentlichen eine knappe Darstellung der Entstehung der Atmosphäre; über Struktur und Zirkulationsverhältnisse – Informationen, die zum Verständnis anderer Beiträge benötigt werden – findet man an dieser Stelle nichts. *P. J. Craig's* hübscher Beitrag «Metal Cycles and Biological Methylation» befasst sich fast exklusiv mit der biologischen Methylierung und nur andeutungsweise mit Kreisläufen. Im Kapitel «Transport Processes in Air» (*J. W. Winchester*) findet man nichts über den atmosphärischen Transport von Schwermetallen; die entsprechenden Informationen findet man aber – etwas überraschend – im Kapitel «The Hydrosphere» (*J. Westall* und *W. Stumm*). Die Beispiele könnten vermehrt werden. Als Symptome für eine Überforderung sind auch Aussagen wie «(the atmosphere) is composed of a mixture of gases called air» oder «the properties of sea water are in general determined by the properties of water» zu werten. Die Verfasser von «The Hydrosphere» schliesslich haben anscheinend bei der Abfassung ihres Beitrages vorübergehend die Lust am Schreiben verloren und den Artikel unter Verwendung von Materialien, die bei der Ausarbeitung anderer, gewichtigerer Arbeiten anfielen, fertiggeklebt. Zeichen der Überforderung zeigt

schliesslich auch der Herausgeber. Die einzelnen Beiträge sind unter sich wenig koordiniert; Querverweise fehlen fast vollständig oder sind unverständlich (wo ist der Abschnitt 4.2.2, auf den im Band 1, S. 63 verwiesen wird?). Gerade bei beschränktem Raum sollte es auch nicht vorkommen, dass die Tabelle mit der Pearson'schen hart-weich Skala im Abstand von 173 Seiten zweimal erscheint. Auf ein und derselben Seite (Band 1, S. 54) erscheint Silikat durchwegs als « SiO_4^{2-} », Phosphat als « PO_4^{3-} » und auf der vorangehenden Seite steht « SO_4^{2-} » vermutlich für Sulfat. Schliesslich darf aber auch auf Beiträge hingewiesen werden, die den Erwartungen voll entsprechen: Vorab zu erwähnen sind das Kapitel über Quecksilber (*G. Kaiser* und *G. Tölg*, 58 Seiten, 700 Referenzen) und *U. Förstner's* Beitrag über Cadmium. Gut gelungen scheinen mir u. a. auch die Abschnitte über den Sauerstoffkreislauf (*J. C. G. Walker*), den Schwefelkreislauf (*A. J. B. Zehnder* und *S. H. Zinder*) und den Phosphorkreislauf (*J. Emsley*) sowie *T. E. Graedel's* Kapitel über atmosphärische Photochemie. *P. W. Schindler*

Structure and Bonding

Vol. 38: Adsorbed Monolayers on Solid Surfaces. Von *J. D. Dunitz* et al., 1979. 31 figs., 9 tab. XIII + 146 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Gebunden DM 68.-.

Der Chemiker ist sich meist nicht bewusst, dass die Substanzen, mit denen er arbeitet, in der Regel von Adsorbatschichten aus Sauerstoff, Stickstoff, Wasser u. a. bedeckt sind, und dass diese Schichten für Eigenschaften wie Adhäsion, oder für Prozesse wie Korrosion verantwortlich sind. Die vorliegende, gepflegte Monographie befasst sich vorab mit der Struktur von Adsorbatschichten auf vorwiegend metallischen Unterlagen. Nach drei kurzen, einleitenden Abschnitten folgt ein Kapitel über die Methodik der Strukturanalyse von Adsorbatschichten (Stichworte: LEED, FIM, LEIS, SEXAFS, UPS, AES u. a.). Anschließend erfolgt eine kompakte Zusammenfassung der bisher vorliegenden Ergebnisse, die auch im Hinblick auf heterogene Katalyse von Interesse sind. *Paul Schindler*

Environmental Issues in Chemical Perspective

By *Thomas G. Spiro* and *William G. Stigliani*. 1980. XI + 374 pages. State University of New York Press SUNY. Price cloth \$ 21.-.

Thomas G. Spiro ist Professor für Chemie an der Princeton University; der Spezialist kennt seine Arbeiten auf dem Gebiet der Ramanspektroskopie und seine Beiträge zur bioanorganischen Chemie. William M. Stigliani ist Research Associate am Atmospheric Science Research Center der New York State University in Albany. Das scheinbar ungleiche Gespann hat

sich zum Ziel gesetzt, wichtige Tagesfragen vom Standpunkt der Chemie aus zu beleuchten. Brutreaktoren, Gewässereutrophierung, Insektizide, Ozon, Sonnenenergie, toxische Schwermetalle, Wärmepumpen, ... diese Stichworte bilden einen kleinen Auszug aus dem reichhaltigen Angebot. Die einzelnen Stichwörter werden aber nicht, wie es leider meist geschieht, lexikalisch abgehandelt. Sie finden vielmehr in den vier Teilen des Buches (Energie, Atmosphäre, Hydrosphäre, Biosphäre) den jeweils angemessenen Rahmen. Das Buch ist leicht lesbar; alle zum Verständnis nötigen physikalischen, chemischen und geochemischen Grundlagen werden an Ort und Stelle eingeführt bzw. aufgefrischt. Ausleihe aus der Bibliothek wird vorbehaltlos, Anschaffung auf eigene Kosten mit nur geringen Vorbehalten empfohlen. *Paul Schindler*

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Fe-Eisen-Organische Verbindungen. Teil A: Ferrocen 4. Hauptredakteur: *A. Slawisch*. 1980. 4 Fig., 41 Tab. XII + 302 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Gebunden DM 777.-.

Der Umstand, dass Ferrocen die Reaktionsbedingungen der aromatischen Substitution meist überlebt, hat dazu geführt, dass sich von dieser Stammverbindung eine ausgedehnte organische Chemie ableitet. Der vorliegende Band setzt die in den Bänden 1-3 begonnene Besprechung der monosubstituierten Ferrocene $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{R}$ fort und behandelt die Verbindungen mit N-haltigen Substituenten: Amine, Amide, Verbindungen mit C=N-Doppelbindungen, Cyanide, Verbindungen mit NN-Bindungen, Verbindungen mit NO-Bindungen und N-Heterocyclen. Die Darstellung ist sehr kompakt und übersichtlich gestaltet. Die Literatur ist bis Ende 1979 ausgewertet. *Paul Schindler*

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Fe Organoiron Compounds. Part C4: Binuclear Compounds 4. Chief Editor: *U. Krüerke*. 1981. 46 ills. X + 285 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price cloth DM 787.-.

Der Band führt die Besprechung der mehrkernigen Organo-eisen-Verbindungen weiter und enthält alle zweikernigen Komplexe mit ^5L -Liganden. Ein wesentlicher Teil ist den Carbonylverbindungen mit zwei ^5L -Liganden gewidmet, unter denen die Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2$ (die sich mit Na leicht zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2^-$, dem stärksten metallorganischen Nucleophil, reduzieren lässt) herausragt. Weitere grössere Abschnitte befassen sich mit Komplexen mit ^2L , ^3L und ^4L Brückenliganden. Die Literatur ist bis Ende 1978 vollständig ausgewertet. *Paul Schindler*

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen



ILMAC- Ausstellerberichte

Salvis AG, 6015 Reussbühl-Luzern

Die Salvis AG, Spezialfirma für Laborapparate, ist an der ILMAC 1981 mit einer sehr umfangreichen Auswahl aus ihrem grossen Lieferprogramm vertreten.

Das breite Apparateangebot auf dem Gebiete der elektrothermischen Laborapparate umfasst Trocken- und Brutschränke mit und ohne Luftumwälzung, Vakuumtrockenschränke, gekühlte Brutschränke, Wärme- und Prüfschränke bis 400 °C, Grosstrockenschränke, Laborgeschirrtrockenschränke, Muffelofen, Infraröfen, Wasser- und Ölbäder, sowie Heizplatten.

Zum ersten Mal zeigt Salvis ein komplettes Sonderausrüstungs- und Automationsprogramm für Wärmeschränke. Mit diesem im Baukastensystem aufgebauten Programm ist es möglich, Wärmeschränke kurzfristig für die kundenspezifischen Anforderungen auszubauen. Somit können Wärmeprozesse vorprogrammiert und z.B. durch Mikroprozessorstuerung automatisiert werden.

Als weitere Neuheit präsentiert Salvis einen neuen Geschirrtrockenschrank, der durch seine verschiedenen Ausrüstungsvarianten für die Geschirrkörbe praktisch aller Geschirrwaschmaschinen verwendet werden kann.

Die Sicherheitseinrichtungen wurden bei den verschiedenen Geräten weiter verbessert und liegen über der Norm.

Im Bestreben dem Kunden ein qualitativ hochstehendes, und möglichst abgerundetes Sortiment an Labor Apparaten anbieten zu können, hat die Salvis seit Jahren Generalvertretungen von renommierten ausländischen Firmen.

Heidolph KG, Kelheim BRD

Diese Firma verfügt über ein umfassendes Geräte-Sortiment zum Rühren, Mischen, Verdampfen, Schütteln und Pumpen. Neu im Programm ist ein neuer sehr preisgünstiger Rotationsverdampfer für Kolben bis 20 l, sowie neuartige Hebevorrichtungen für Öl- und Wasserbäder.

Sigma/Christ GmbH Laborzentrifugen, Gefriertrocknungsanlagen Osterode, BRD
Diese Firma gehört seit Jahrzehnten zu den führenden Firmen im Bau von Laborzentrifugen und Gefriertrocknungsanlagen.

Im Zentrifugensektor werden neue Bauweisen Laborzentrifugen gezeigt, die sich durch neuartige Technik und attraktives Design auszeichnen. Nicht zuletzt werden auch die attraktiven Preise das Interesse vieler Kunden finden.

Im Sektor Gefriertrocknungsanlagen wird ein komplettes Programm, von der Laboranlage bis zur Produktionsanlage angeboten.

Als wichtigstes Merkmal dieser Anlagen dürfen sicher die vielen Ausrüstungs- und Ausbaumöglichkeiten betrachtet werden. Sie erlauben problemlos den Ausbau der Grundanlagen auf veränderte Anwendungstechnologie oder auf erhöhte Trocknungskapazität.

Tamson NV, Zoetermeer, Holland

Tamson Thermostat Bäder sind seit Jahren ein Begriff für Genauigkeit und Zuverlässigkeit. Erstmals werden als Neuheit vollelektronisch geregelte Tamson Thermostatbäder gezeigt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass auf dem Stand der Firma SALVIS ein attraktiver Querschnitt durch das gesamte Apparateprogramm gezeigt wird, welches sicher breites Interesse bei den Besuchern finden wird.

Halle 26, Stand 333

Leserdienst 31

Brechbühler AG, 8952 Schlieren

Brechbühler AG Schlieren, seit über 10 Jahren auf dem Gebiete der Analysetechnik tätig, hat kürzlich die Generalvertretung weiterer namhafter Firmen übernommen. An der diesjährigen ILMAC werden nebst dem traditionellen Angebot (Waters, Carlo, Erba, Gow-Mac) eine Reihe bedeutender Neuheiten und Produktlinien vorgestellt.

Für das Radioimmunoassay-Labor werden neue automatische Pipetierstationen und Gammazähler von Micromedic Systems gezeigt.

Carlo Erba stellt für das klinische und biochemische Labor erstmals einen neuen Aminosäureanalysator, den Spectracomp für Multikomponentenanalysen, den Flowcomp 2-Kanal-Analysator, sowie den Mikroblut-Analysator vor.

Als absolute Neuheit für die Schweiz bringt Autochrom, USA für das LC-Labor neues Zubehör für die automatische

Steuerung und Überwachung wichtiger HPLC-Parameter.

Waters, Pioniere auf dem Gebiet der HPLC, stellen einen neuen HPLC-Detektor, der für den Wellenlängenbereich 214 und 229 nm optimiert ist, sowie einen ganz neuen variablen UV-Detektor vor. Die bewährte Doppelkolben-Hochdruckpumpe ist jetzt neu auch für makro- und semi-präparative Arbeiten einsetzbar.

Für das Naturstoff- und Biochemie-Labor zeigt Tokio Rikakikai zwei neue Apparate für die Flüssig-Flüssig-Verteilungschromatographie, eine neue Ausführung des bekannten DCCC-Modells, sowie den RLCC, ausserdem wird als absolute Weltneuheit der Carboxylic-Acid-Analyser ausgestellt.

Carlo Erba, weltweiter Leader in der GC-Kapillarsäulenteknik, bringt weitere Neuheiten für das GC-Labor, den neuen automatischen On-Column Injector für die kalte, septumlose Probenaufgabe und einen neuen Low-Cost Kapillargaschromatographen, sowie Geräte für die Mikrostrukturaufklärung.

Gow-Mac ist mit einem mikroprozessorgesteuerten, temperaturkontrollierten Gaschromatographen mit WLD oder FID Detektor und einem hochempfindlichen HWD mit Signalverstärkung als Neuheiten vertreten.

Ein neuer, tragbarer Gasanalysator mit Photoionisationsdetektor für über 100 verschiedene Applikationen wird von HNU Systems präsentiert.

Aus dem reichhaltigen Sortiment der Brechbühler Eigenproduktionen wird die Glaskapillarenziehmaschine, der H₂-Sensor für GC-Kolonnenöfen, die automatische Glaskapillaren-Streck- und Biegeapparatur, sowie diverses Zubehör für die Kapillarsäulenteknik ausgestellt.

Halle 27, Stand 271

Leserdienst 32

Wisar, Wyser + Anliker, 8052 Zürich

Die Firma Wisar präsentiert ihr bereits bekanntes Verkaufs- und Fabrikationsprogramm:

- Steuer- und Schaltschütze inkl. Zubehör
- Befehls- und Meldegeräte, Schaltelemente aufsteckbar

- Zeitrelais, Mess- und Überwachungsrelais
 - elektr. Messinstrumente (Schalttafel- und Apparatebaugeräte sowie anzeigende Indikatoren)
 - Betriebsstundenzähler
 - Synchron-Schaltuhren und Zeitautomatikgeräte
 - Zeitprogrammstecker (Timer) mit Tagesscheibe oder Wochenprogramm sowie Kurzzeit-Ausführung
 - elektromechanische und elektronische Impulszähler
 - Strom- und Spannungswandler
 - Nockenschalter 10-800 Amp.
 - Leitungsschutzschalter und Fehlerstromschutzschalter
 - Al-Normkasten
 - Al-Profile und Normteile für Apparatoroste
 - Al-Selbstbaurahmen
 - Al-Normkasten mit Profilen für die Aufnahme von 19"-Einschüben, Racks, Platten etc.
 - Al-Normkasten mit bis zu 180° aus-schwenkbaren 19"-Rahmen
 - Al-Schalttafel Typ ALS 2000, univer-selle Konstruktion für Gross-Verteil-anlagen sowie Al-Pulte
- und als *bemerkenswerte Neuheiten* Digital-Messgeräte:
- mit eingebautem galvanisch getrenn-tem Netzmodul
 - LED oder LCD-Anzeige 13,5 mm
 - 3 1/2 bzw. 4 1/2-stellig, 2000 bzw. 20000 Messpunkte
 - mit Überlaufanzeige, Polaritätsan-zeige, programmierbares Komma
 - für Gleichspannung und Gleichstrom
 - für Wechselspannung (Sinus) und (RMS)
 - für Wechselströme (RMS), Temperatu-ren, Frequenzen, Widerstände
 - BCD-Ausgang
 - mit diversen Optionen
 - Gehäuse nach DIN 43700

Leuchtbandanzeiger

- ein neues Medium der Messwertdar-stellung
- vollelektronisches Analogmessinstru-ment
- 200 Gasentladungszellen/Balken
- Messzyklus ca. 20 ms
- als Anzeiger, als Grenzwertmelder
- bis zu 4 verstellbare Grenzkontakte als Grundbaustein regeltechnischer Anla-gen
- Messeingänge für:
 - Gleichspannung/Strom
 - Wechselspannung/Strom
 - Effektivwertmessung
 - Temperaturmessung
 - Widerstandsmessung
- Gehäuse nach DIN 43700

Punkt- und Kompensationslinienschrei-ber

- Ein- und Mehrfarbenpunktschreiber
- für 1, 2, 3 oder 6 Kanäle
- umschaltbare Papiervorschübe 10/20/60/120 mm/h

- umschaltbare Punktfolge 5/10/20/40 s
 - für alle Temperaturmessungen
 - Luftfeuchtemessungen
 - pH und Leitfähigkeitsmessungen
 - Druck-, Durchfluss-, Drehzahl- und Frequenzmessungen
 - Gehäuse nach DIN 43700
- Erstmalig präsentiert die Firma Wisar an-lässlich dieser Fachmesse nachstehende *Neukonstruktionen*
- Al-Kabine ALK 3000**
- In doppelwandiger Konstruktion für die Ausstellung im Freien
 - Kompl. aus Aluminium bzw. aus rost-freiem Material
 - Wasser- und Staubsicht
 - Wand- und Dachhöhräume mit Frisch-luftöffnungen
 - Solide Rahmenkonstruktion aus ver-schwindungsfreien normalisierten Pro-filen für schwerste Rost- und Apparate-einbauten
 - Lieferung in beliebigen Ausführungen bis zur Grosskabine
 - Mit 19"-Schwenkrahmen und diverssem Zubehör
 - Hochwertige wetterbeständige Lackie-rung Kieselgrau RAL 7032

19"-Schwenkrahmen WS 50

- Als Erweiterung zu den bereits gut ein-geführten Wisar-19"-Schwenkrahmen in leichter Ausführung für kleine Einhei-ten
- Konstruktion aus farblos eloxierten Al-Profilen für das Einlegen von Gewinde-plättchen oder für die Verwendung von Gewindeleisten
- Belastbarkeit mittelachsig bis 50 kg
- Einbau in Al-Normkasten Typ AP/APM und Schalttafel ALS 2000 je-derzeit möglich
- Lieferbar in Sonderanfertigung möglich
- Aufsetztüre mit Sichtfenster
- Solide formschöne Konstruktion aus el-oxierten Al-Profilen
- Für den sicheren Verschluss von Bedie-nungs- und Anzeigegeräten
- Absolut Staub- und Spritzwasserdicht
- Einfachste Montage jederzeit möglich
- Lieferbar in allen Dimensionen

Halle 25, Stand 841 Leserdienst 33

Contraves AG, CH-8052 Zürich

Es werden 4 funktionstüchtige Rheome-trie-Messplätze ausgestellt sowie der Vis-cositätsregler Covicontrol als Beispiel der Prozessviskosimetrie.

Contraves Rheoanalyzer

Das bereits eingeführte, normierte Rheo-meter Rheomat 115 wird als rechnerge-steuerter Messplatz mit Tischrechner HP-85F und Plotter 7225A gezeigt. Die Rech-nersteuerung ermöglicht beliebige Pro-grammabläufe in bezug auf Drehzahl- und Zeitabläufe innerhalb der Grenzen des Rheometers. Der Ablauf der Messung ist jederzeit auf dem Bildschirm des Rech-ners ersichtlich. Die Darstellung der Re-sultate erfolgt alphanumerisch über einen Drucker oder graphisch über einen dem

Rechner angeschlossenen Plotter. Mit ei-ner solchen Systemanordnung lassen sich Mess- und Auswertzeiten gegenüber ei-ner konventionellen Methode um das Fünffache reduzieren.

Low Shear 30 Sinus

Rheometer-System zur Erfassung sowohl viscoser, wie elastischer Stoffeigenschaf-ten im Low-Shear-Bereich. Low Shear be-deutet hier Messung der Fliesseigenschaft von Stoffen bei niederen Scher-geschwindigkeiten ($D_{\min} < 0,02 \text{ s}^{-1}$) und kleinen Schubspannungen ($\tau_{\min} = 0,02 \text{ mPa}$). Das System wird auch dort einge-setzt, wo nur kleinste Substanzmengen zur Verfügung stehen (Biorheologie).

Rheomat 115 mit Rheoscan 115

Normgerechtes Rheometer mit mikro-prozessorgesteuerter Programmier- und Registriereinheit. Die Konzeption dieses Rheometers erfüllt die Anforderungen an ein modernes Laborviscosimeter wie: schnelles, praxisorientiertes, normgerech-tes Messen. Modernste Technologie er-möglicht hohe Genauigkeit und Reprodu-zierbarkeit. Die Drehzahlregelung erfolgt über einen Frequenzvergleich, die Dreh-momentmessung mit Torsionsstab über eine wegarme Winkelmessung mit maxi-malem Auslenkwinkel von 2° bei 50 mNm. Die mikroprozessorgesteuerte Program-miereinheit ermöglicht das automatische Erfassen von Fliesskurven.

Rheomat 30 mit Hochtemperatureinrich-tung Rheotemp

Der bewährte Rheomat 30 wird gezeigt als Messplatz zur Erfassung von Fliesseigen-schaften im Temperaturbereich von + 25°C bis 300°C. Die hohe Temperaturkonstanz von 0,1°C wird durch eine PID-Regelung erreicht, mit digitaler Istwert-Anzeige. Es stehen 2 Messsysteme zur Verfügung, Kegel-Platte für schnelle Mes-sungen oder zylindrische Messsysteme mit wegwerfbaren Messbechern. Anwen-dung in der Kunststoffrheologie, Hot-melts, Bitumen usw.

Covicontrol

Zweiseitiger Viscositätsregler, d.h. er kann «verdicken» und «verdünnen». Dank modularer Aufbauweise des Sys-tems kann er sich an vielfältige Prozess-bedingungen anpassen. Messkopf in Schutzart Ex d3n G5. Der Regler hat P-Verhalten. Alle wichtigen Regelparame-ter wie: Taktverhältnis, Haltezeit sind va-riabel und garantieren somit eine hohe Flexibilität des Systems.

Halle 27, Stand 551 Leserdienst 34

Mettler Instrumente AG, 8606 Greifensee

Wägen auf 0,0000001 g

Das Wägen aufs zehnmillionstel Gramm ist ein Spezialgebiet, das bei der Waagen-entwicklung und der Seriefertigung viel Zeit und Umsicht erfordert. Bei Mettler

ist man jetzt in der Lage, Elektronik, Mechanik und Wägeraum kompakt vereint in nur einem Gehäuse anzubieten: Die Neuheit heisst Mettler UM3 und ist eine Ultramikrowaage. Ihr Metallgehäuse weist schützende Doppelwände auf. Der Wägeraum selbst ist sowohl seitlich wie vorn doppelt verglast, und ein zusätzlicher Glaszylinder rund um die Waagschale hält auch kleinste Luftturbulenzen ab. Schliesslich ist dieser Ultramikrowaage eine 4 mm dicke Glasplatte vorgelagert, so dass insgesamt 4 Glasflächen zwischen dem Wägegut und dem Benutzer liegen. Trotzdem hat er sowohl das aufgelegte Wägegut wie auch die Digitalanzeige im gleichen Blickwinkel. Die Anzeige weist innerhalb des breiten elektrischen Wägebereichs von 0 ... 15 mg Gewichtswerte auf 0,1 μg aus. Die Höchstlast beträgt 3005 mg.



Die Waage arbeitet nach dem Substitutionsprinzip, kommt deshalb mit nur einer Waagschale aus und hat einen eingebauten, vor Abnutzung und Staub geschützten Gewichtssatz zur Kompensation der Tara. Wer den Gewichtssatz allerdings auch zum Wägen benutzen will, dem dient eine entsprechende Modellvariante. Feine Tara lässt sich übrigens durch Knopfdruck austarieren; ebenso ist die Pendelbewegung der Waagschale durch Knopfdruck abzubremesen. Der Kalibrierzyklus wird durch einen weiteren Knopfdruck aktiviert und das eingebaute Prüfgewicht durch Drehen des Schaltknopfes abgeseht.

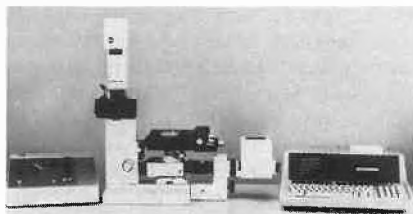
Halle 27, Stand 431

Leserdienst 39

Wild + Leitz AG, 8032 Zürich

Automatische Vermessung von Mikrottestplatten

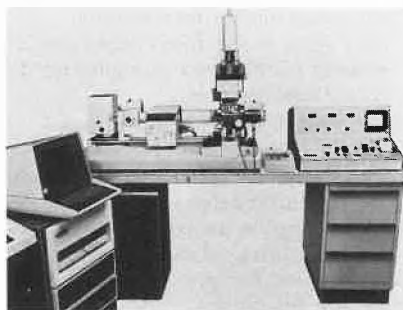
Ernst Leitz Wetzlar GmbH präsentiert ein Mikroskopsystem zur Vermessung von Reaktionen in Mikrottestplatten. Eine Automatisierung mit dem Mikroskopphotometer bietet sich vor allem bei Immunfluoreszenztests an, aber auch bei allen anderen Reaktionen, bei denen das Reak-



tionsprodukt photometrisch über die Veränderung der Intensität einer Farbstofflösung oder allgemein über die optische Dichte des Testansatzes selbst quantitativ erfassbar ist. Das Photometer wird dazu in Verbindung mit dem umgekehrten Mikroskop Diavert verwendet. Dieses Mikroskop hat sich auf Grund seiner Bauweise als ideales Instrument erwiesen. Zusätzlich wird ein spezieller motorisch angetriebener Tisch verwendet, der Halterungen für Mikrotiterplatten in den gängigen Grössen aufweist. Ein Kleinrechner steuert nun Tisch und Photometer an, dass alle Nöpfchen in einem mäanderförmigen Scanlauf angefahren werden und eine photometrische Messung an jedem Nöpfchen vorgenommen wird. Beobachtung und Messung in Fluoreszenz oder Hellfeld-Durchlicht sind ohne Schwierigkeiten nebeneinander möglich. Die Daten werden entsprechend in Kolonnen zu einzelnen Gruppen geordnet und auch als Histogramm ausgedruckt. Spezielle Datenverarbeitungsprogramme können im Leitz Software Labor nach eigenen Spezifikationen erstellt werden.

Mikroskopphotometer Leitz MPV3

Das MPV3 soll die Palette der Leitz Mikroskopphotometer auf der Seite der Forschungssysteme erweitern. Schwerpunkt-mässig ist es für statische Photometrie, Spektroskopie und Scanningphotometrie ausgelegt. Auch dieses neue Systemphotometer ist streng modular aufgebaut. Es



wurden spezielle Bausteine entwickelt, die das Arbeiten optimieren. Neu ist ein bildseitiger optischer Spiegelscanner für schnelles Abscannen einzelner Objekte bei hoher Auflösung, ein bildseitiger Gittermonochromator und ein Abbe-König Prisma für eine Drehung der Messblende zur mühelosen Ausblendung gerichteter Objektstrukturen. Durch den Anschluss eines Prozessrechners wird die Automatisierung vollständig.

Halle 27, Stand 375

Leserdienst 40

Hewlett-Packard (Schweiz) AG, 8967 Widen AG

Bastler gehörten noch nie zum Stammkundenkreis von Hewlett-Packard! Diese Behauptung trifft speziell für HP-Analytik-Produkte zu. Modernste Technologie, ausgereifte Bauelemente, grosser Bedienungskomfort verbunden mit einem hohen Rationalisierungsgrad sind heute hauptsächlich die Gründe warum kluge Rechner HP-Analytik-Geräte benutzen.

In diesem Sinn wurden die Produkte für die diesjährige ILMAC ausgewählt – eine ausgewogene Mischung bewährter Produkte und interessanter Neuigkeiten.

Der grosse Schlager ist ohne Zweifel der neue *Integrator 3390 A* mit eingebautem Printer/Plotter, der durch Leistungsfähigkeit und Preis als ein echter HP-Hit gilt, vergleichbar mit dem ersten Taschenrechner HP-35.

Die *Gaschromatographie* steht ganz im Zeichen der flexiblen Quarzkapillare. Hewlett-Packard hat mit alten Vorurteilen gegen die Anwendung von *Kapillarsäulen* aufgeräumt und sich dadurch den ersten Platz auf dem GC-Markt erobert. Quantitative und qualitative Resultate, Autosamplerbetrieb, simultane Chromatographie mit zwei Kapillaren und vieles mehr ist beim HP 5880 A heute schon Tatsache.

Die *Hochdruckflüssigkeitschromatographie* hat weiter an Bedeutung gewonnen und im Verkaufsvolumen die Gaschromatographie überholt. Der HP 1084 B zählt zu den verlässlichsten Kompaktgeräten, die fast ausschliesslich im Tag- und Nachtbetrieb eingesetzt werden. Tagsüber können Methoden entwickelt und in der Nacht verschiedene Routineanalysen durchgeführt werden. Eine intelligente Wellenlängenprogrammierung und eine Kopplung mit dem Kleincomputer HP-85 eröffnet völlig neue Möglichkeiten.

Mit grossem Interesse werden viele Spektroskopie-Interessenten den Vorführungen des HP 8450 A entgegensehen. Das neuartige *Diodenarray-Photometer* misst ein komplettes UV-VIS-Spektrum in 1 Sekunde und gibt der Spektroskopie einen völlig neuen Stellenwert. Multikomponentenbestimmungen, kinetische Messungen und präzise photometrische Bestimmungen sollen vorgeführt werden. Die Kombination mit einem HPLC ergeben aufschlussreiche 3dimensionale Darstellungen.

Die *Datenverarbeitung im modernen Analytiklabor* hat sich in den letzten Jahren gewandelt. Das Aufkommen von rechnergesteuerten Analysengeräten verlegte das Schwergewicht in Richtung Datenmanagement. Das HP 3356 Labordatensystem erledigt die Verarbeitung, Speicherung und Präsentation der Daten verschiedenster Analysengeräte, ist mit modernsten Programmiersprachen frei programmierbar und entspricht einem echten Bedürfnis vieler moderner Laboratorien.



GC-MS und LC-MS-Kopplungen gehören heute zu den leistungsfähigsten Analysemethoden. Identifizierung unbekannter Substanzen und hochspezifischer Nachweis schädlicher oder giftiger Verbindungen machen solche Systeme immer gefragter. Das HP 5985 B bietet modernste Analysetechniken wie HPLC-Direktkopplung, negative Ionen-Messung, Quarzkapillaren und leistungsfähige, schnelle Datenverarbeitung für Forschung oder Routine.

Die Serie 5990 GC/MS-Tischgeräte machen Schluss mit den teuren, grossen, schwierig zu bedienenden und delikaten Massenspektrometern. Demonstrationen mit dem neuen HP 5995 A mit Turbomolekularpumpe beweisen die Bedienungsfreundlichkeit und Leistungsfähigkeit, die den Vergleich mit traditionellen, «grossen» Systemen nicht zu scheuen brauchen!

Halle 27, Stand 365 Leserdienst 41

Dr. B. Lange AG, 8048 Zürich

Auf der ILMAC 81 ist auch die Dr. Bruno Lange GmbH, Berlin/Neuss, mir ihrer Schweizer Tochter, der Dr. Bruno Lange AG, Zürich, vertreten.

Aus der Produktgruppe Oberflächenmesstechnik werden die Geräte gezeigt, mit denen Glanz und Farbe der verschiedensten Oberflächen gemessen werden können.



Es werden folgende Geräte vorgestellt: Ein Transparenzmessgerät für die objektive Transparenzmessung an festen Stoffen; ein Farbmessgerät zur Farbmessung an technischen Oberflächen wie auch zur Weissgradmessung, Bestimmung der Opazität und Transparenz an Papieren, Bestimmung von Yellowness- und Whiteness-Index und Weissgrad nach Berger; ein Eloxalmessgerät für die Schwärzungsmessung an anodisierten Aluminium-Oberflächen und schliesslich ein Gerät zur objektiven Glanzbeurteilung, das Reflektometer nach DIN 67530.

In der Schweiz wird zum ersten Mal der neue Saugtisch gezeigt, der die Messung sehr dünner Folien ermöglicht. Ausserdem wird gezeigt, wie sich durch Anschluss von Rechnern die rechnerische Weiterverarbeitung von Messwerten bei der Farbmessung automatisieren lässt.

Alle von Dr. Lange für die Zwecke der Oberflächenmessung angebotenen Messgeräte arbeiten nach internationalen Normen. Sie haben in allen Industriebereichen Bedeutung, in denen die Oberfläche eines Produktes auf die Gesamtqualität des Produktes einen grossen Einfluss hat. Dazu gehören die Farben-, Lack-, Druck-, Kunststoff-, Papier-, Metall- und Email-Industrie. Beobachtungen über mehrere Jahre zeigen, dass die visuelle Beurteilung von Oberflächen immer mehr von der objektiven Messung mit Messgeräten wie denen der Dr. Bruno Lange GmbH verdrängt wird.

Halle 27, Stand 385 Leserdienst 42

Dr. K. Witmer Elektronik AG, 8703 Erlenbach

1. Messgeräte für Nieder- und Hochfrequenz

– *Farnell Ltd, England*: In den bisherigen Geräten wie Signal-, Puls-, Funktionsgeneratoren, Millivoltmeter, digitale Multimeter werden neu angeboten: Preisgünstige Zweistralscope, HF-Leistungsmeter, HF-Millivoltmeter und vor allem ein kompletter Messplatz für Prüfung und Messung von Telekommunikationsanlagen, auch steuerbar über IEEE-Bus.

– *North Atlantic, U.S.A.* ist der führende Hersteller für Phasenwinkel-Voltmeter und Indikatoren mit Zubehör.

– *Brandenburg Ltd., England* liefert neu Hochspannungsmessgeräte

– *Doric, U.S.A.*: Das beliebige C-Meter mit automatischer Bereichswahl

– *Data Tech, U.S.A.* bietet neben den bewährten Multimetern preisgünstige digitale Panelmeter an.

2. Temperaturmessung und Regelung

– *Wahl, U.S.A.*: Infrarotthermometer mit Analog- oder Digitalanzeige mit Temperaturbereichen von -40 bis 1700°C sind in 18 verschiedenen Modellen lieferbar. Elektronische Kontaktthermometer mit LED oder LCD Anzeige für professionelle Anwendungen mit einer grossen Anzahl von Spezialsonden. «Temp-Plate» sind kleine Kleber, die bei Erreichen einer bestimmten Temperatur reversibel oder irreversibel die Farbe ändern zur Überprüfung von Lagern, Halbleitern, Transformatoren etc.

– *Doric, U.S.A.*: Neben den bekannten digitalen Thermometern Serie 400 ist neu ein handliches Gerät mit verschiedenen Bereichen von -200 bis 1000°C und vielen Sonden erhältlich. Neu ist der Data Logger Digitrend 235, der

neue Massstäbe setzt. Die sogenannten «Front End Modules» (FEM) können wie kleine Satelliten unmittelbar beim zu messenden Objekt montiert und über eine 4-Drahtleitung über viele hundert Meter problemlos mit dem Logger verbunden werden. Total 5 FEM mit je 20 Kanälen ergeben 100 analoge Messstellen. Ferner sind bis zu 96 digitale Eingänge und bis zu 250 Alarmgrenzwerte sowie viele Optionen erhältlich. Ein ebenfalls neues kleineres Modell – auch in modularer Bauweise – kann bis zu 36 Messstellen abfragen.

– *Chromalox, U.S.A.* offeriert eine ganze Palette von Temperaturmess- und Regelgeräten und Programmreglern für die Prozessregelung.

– *Iveron Pacific, U.S.A.* stellt einen Programmgeber und neu einen Programmregler her, die beide bezüglich Vielseitigkeit und Programmiermöglichkeit kaum zu übertreffen sind.

3. Stromversorgungen

– Die Labor-Stromversorgungen aus eigener Fabrikation sind so bekannt, dass sich eine Aufzählung erübrigt. Neu sind die Hochspannungsgeräte der Reihe HT, das Modell IC-Triple 100 und das Modell IC 70/8 aus der bekannten Serie Autorange. Neu vor allem ist die Programmiermöglichkeit ab Computer über das mikroprozessor gesteuerte ATE-Interface. Dieses Gerät kann über IEC Bus (IEEE) oder V24 (RS 232) Schnittstelle bis zu drei Stromversorgungen in Spannung und Strom steuern.

«Multipower» heisst eine exklusive Neuheit, eine direkt über IEC-Bus (oder V24) steuerbare 3fach Stromversorgung. Die drei Stromversorgungen sind untereinander und gegen den Bus galvanisch getrennt. Als (Europa) Steckkarten ausgeführt, stehen 4 verschiedene Bereiche für Ausgangsspannung und -Strom zur Verfügung.

– *Farnell Ltd, England* bietet ein umfassendes Programm von Einbaustromversorgungen, linear und getaktet, in Gehäuse und «Open frame», mit einfach, dreifach und fünffachen Ausgängen.

– *Elpac, U.S.A.* ist spezialisiert auf «Open frame» Versorgungen, linear und getaktet, zu sehr günstigen Preisen.

– *SAAS Electronique, Frankreich* offeriert DC-DC Wandler nach MIL Spezifikationen.

– *Spellman Corp. U.S.A.* ergänzt das Programm an Hochspannungsmodulen (auch nach MIL Spez.) für die verschiedensten Zwecke.

– *Topaz Electronics, U.S.A.* ist die führende Firma für Ultra-Isolatoren zur Unterdrückung von Netzstörungen, auch kombiniert mit Spannungsregelung. Im weiteren Programm finden sich DC-AC Wechselrichter, AC-AC

Frequenzumformer und Kurzzeit-Notstromanlagen bis 15 KVA.

- *Servowatt, Deutschland*, liefert hochqualitative Leistungs-Verstärker zur Speisung von DC-Motoren. Über das Witmer-ATE-Interface ist auch eine Steuerung ab Computer möglich.
- *Wuntronic, Deutschland*: Der neue DC-Kalibrator ist ausserordentlich preisgünstig.

4. Messwertgeber/Computer-Peripherie/Übertragungstechnik

- *Sangamo Ltd., England*: Die induktiven Weggeber dieser Firma zeichnen sich aus durch hohe Präzision, Qualität und Zuverlässigkeit. Es sind Typen lieferbar für einen Weg von 0,5 mm aber auch solche mit einer Wegstrecke bis zu 600 mm. Ausführungen für extreme Umgebungsverhältnisse sind ebenfalls lieferbar. Druckmessdosen werden hergestellt für Brücke von ... bis ...
- *Qantex, U.S.A.*: Einbau-Kassetten-Magnetbandgeräte hoher Zuverlässigkeit bis zu 19 Mbyte Speicherkapazität und ein preisgünstiger Matrixdrucker sind die Produkte dieser Firma.
- *SAE Elektronik, Deutschland*: Die digitalen Übertragungssysteme dieser Firma erlauben den Ersatz eines Vielfachkabels durch eine 4-Drahtleitung. Bereits ab 100 m Übertragungsweg ergeben sich damit Kosteneinsparungen.

Halle 27, Stand 389 Leserdienst 48

Vacuum Generators GmbH, D-6200 Wiesbaden

Mit dem Micromass 7070 E stellt VG ein Massenspektrometer vor, das in der organischen Analytik neue Massstäbe setzt. Das Micromass 7070 E besitzt den Massenbereich, der für den Einsatz der neuen Messtechnik des Fast Atom Bombardment (FAB) notwendig geworden ist. FAB ist in der Lage, Ionen auch von sehr

grossen organischen Molekülen zu erzeugen.

Mit einem Massenbereich von 2000 AMU bei 6 kV Ionenenergie wird das Micromass 7070 E dieser Anforderung gerecht.

Das Micromass 7070 E ist ein typisches Mitglied der MM 7070 Familie mit den bewährten Merkmalen wie:

- Extrem hohe Nachweisempfindlichkeit;
- Hohe Scangeschwindigkeit;
- Unerreicht hohe dynamische Auflösung aufgrund des Magneten neuer Technologie, und
- Modernste Messmethoden.

Zu den Messmethoden gehört:

- Exakte Massenbestimmung bei höchsten Scangeschwindigkeiten;
- Linked Scans für Strukturuntersuchungen, und
- Massenfragmentographie bei Hochof-lösung.

Halle 27, Stand 525 Leserdienst 49

K. Schneider & Co. AG, 8031 Zürich

K. Schneider & Co. AG verfügt seit über 70 Jahren über eine eigene Fabrikation von Laborgeräten für Nahrungsmittel-, Wasser-, medizinische und chemische Untersuchungen, welche weltweit verkauft werden. Daneben werden auf dem Schweizer Markt die Interessen verschiedener ausländischer Firmen vertreten.

Als Neuheiten werden an der ILMAC gezeigt:

Von CEM Corporation USA ist erstmals der Feuchtigkeitsanalyser zu sehen, der es erlaubt, innerhalb von 3 Minuten eine genaue Feuchtigkeitsbestimmung durchzuführen. Das Gerät ist in seinem Ursprungsland USA in kurzer Zeit zum weitverbreiteten Feuchtigkeits-Schnellbestimmer im Betrieb und Labor geworden.

Stichworte: Ungefähreinwaage - Knopf-

druck - Mikrowellentrocknung - direkte Anzeige in % Feuchtigkeit oder Trockenmasse.

Eigenfabrikation Original Gerber

- Milchfettbestimmungszentrifugen Original Gerber

eine vollständig neue Generation von Laborzentrifugen für die Milchuntersuchung. Wichtigste Neuerungen: elektronische Steuerung mit vielen Möglichkeiten, neue wirksamere Heizung, modernes kubisches Gehäuse;

- *neues Keimzählgerät Colonicont III* welches das Auszählen von Petrischalen durch blosses Berühren der Petrischalen oder mit irgendeinem Stift, welcher nicht mit dem Gerät verbunden ist, ermöglicht.

Wissenschaftlich-technische Werkstätten GmbH, Weilheim

- *Kleinkonduktometer LF 90/91* netzfrei mit Digitalanzeige und Temperaturkompensation, sowie a.W. mit Temperaturmessung.

Foss Electric Dänemark

- *Milko Scan 104* Infrarot-Analysengerät für die Bestimmung von Fett, Eiweiss, Laktose, Wasser, fettfreie und Gesamttrockensubstanz in Milch und Milchprodukten (sowie in absehbarer Zeit in Fleischprodukten).

Gronert Ultra X Feuchtemessgeräte stellt neu das Modell Elektronik vor. Die bewährte Infrarot-Schnelltrocknung wird durch raffinierte Schalttechnik mit Mikroprozessoren noch weiter rationalisiert: das Gerät erlaubt es, auf einfachste Weise Feuchtigkeitsbestimmungen schnell durchzuführen.

Bühler, Tübingen

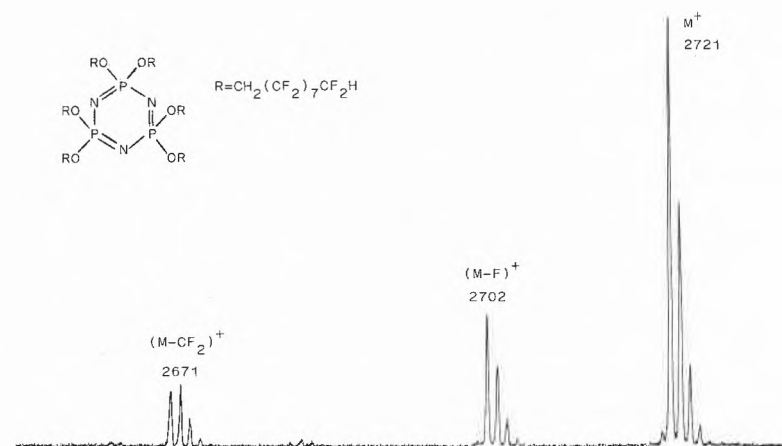
zeigt das überarbeitete Programm von Schüttelmaschinen und Labormixern, sowie das neue batteriebetriebene Wasserprobenahmegerät PBT.

Halle 26, Stand 461 Leserdienst 50

M. Schaerer AG, CH-3084 Wabern

Praktisch seit der Firmengründung im Jahre 1892 werden bei der M. Schaerer AG Geräte für die Sterilisation entwickelt und fabriziert. In der Weiterentwicklung wurden laufend neue Erkenntnisse, sowohl aus der Sicht der Bakteriologen wie auch der Verfahrenstechnik und die Anforderungen der Kunden berücksichtigt und umfassendes Know-how erarbeitet. Auf dieser Grundlage basiert heute die Produktion eines breiten Programms von Anlagentypen und -grössen, sowie Kamerabmessungen für die verschiedensten Ansprüche. Die Programmabläufe werden über speicherprogrammierbare Steuerungen gesteuert. Ein Team von Spezialisten ist immer bereit, spezifische Kundenprobleme zu lösen.

Unser Lieferprogramm für die chemische Industrie umfasst:



MOLECULAR ION REGION OF COMPOUND WITH MW 2721, TAKEN ON MICROMASS 7070E

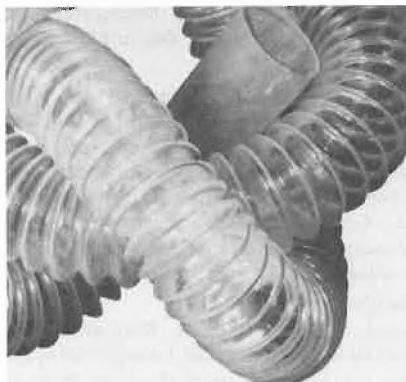
- Dampfsterilisatoren für feste und poröse Sterilisiergüter, sowie beliebigen Spezialprogrammen
- Dampfsterilisatoren für Lösungen mit Temperaturregelgenauigkeit und Temperaturabweichung von bis max. $\pm 0,5^\circ\text{C}$, Druckkompensation zwischen Kammer und geschlossenen Sterilisierbehälter bis zu $\pm 0,03$ bar
- Gassterilisatoren mit Sterilisiermedium 15% Aetylenoxyd ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) und Kohlendioxyd (CO_2 oder Formaldehyd)
- Heissluftsterilisatoren für höchste Ansprüche bis 300°C .

Halle 26, Stand 511 Leserdienst 51

Gummi Maag AG, 8600 Dübendorf

Gummi Maag zeigt aus seinem grossen Verkaufs-Programm die für Chemie und Labor interessanten Produkte, im wesentlichen:

- Labor-Schläuche
- Chemie-Schläuche aus Fluor-Kunststoffen, darunter als Spezialität den hochflexiblen Teflon[®]-FEP-Schlauch (s. Abb.)
- PTFE/Metall-Schläuche



- Dichtungselemente und Dichtungen, wie Silcoflon-Dichtungsringe (nahtlos mit Teflon[®]-FEP ummantelte Silikon-O-Ringe)
- Halbzeug aus technischen Kunststoffen
- Bearbeitete Teile aus Fluor-Kunststoffen u. ä.
- Bodenbeläge, speziell auch für Chemie und Labor
- Arbeits- und Betriebsschutz.

Umfangreiche technische Dokumentationen sind vorhanden und werden an alle Interessenten abgegeben.

Halle 24, Stand 234 Leserdienst 52

Dr. W. Ingold AG, 8902 Urdorf

... zeigt an ihrem Stand folgendes Programm:

Aus eigener Fabrikation

das umfassendste Elektrodenprogramm zur Messung von pH und Redox. Der Laborbereich wird durch ionen- und gasspezifische Elektroden, Elektrodenhalter und

Hilfsmittel ergänzt. Für Messungen im Betrieb stehen Eintauch-, Einbau- und Durchflussgeber in den verschiedensten Ausführungen zur Verfügung. Neu im Programm ist der Eintauchgeber Typ 515 für die pH- und Redoxmessung in Klärbecken und offenen Behältern. Dieser Geber ist mit der ebenfalls neu entwickelten Druckpastenelektrode ausgerüstet, die einen problemlosen und wartungsarmen Betrieb erlaubt. Bei einem Arbeitsbereich bis 80°C und 1,5 bar Überdruck stellt sie für viele industrielle Messprobleme die einfachste Lösung dar. Neu ist ausserdem der Überlaufgeber Typ 718 für die pH-Messung in faserhaltigen Medien der Cellulose verarbeitenden Industrie. Für die mikrobiologische Verfahrenstechnik stehen sterilisierbare Elektroden zur Messung von pH, Redox und O_2 in prozesskonformen Ausführungen zur Verfügung und als Neuheit die lang erwartete sterilisierbare CO_2 -Elektrode. Zu allen Gebern können die entsprechenden Verstärker geliefert werden.

Von Instrumentation Laboratory Biomedizinische Geräte

Neben dem bewährten Flammenphotometer-Programm werden folgende Neuheiten gezeigt:

IL 1302 und IL 1303, zwei Blutgasanalyzerautomaten der neuen Generation, von Grund auf neu konzipiert und mit allen wünschenswerten Extras versehen.

IL Plasma 100

Dieses revolutionäre ICP-AES-Spektrometer wurde von Anfang an den spezifischen Erfordernissen dieser Emissionsquelle entsprechend konzipiert. Durch konsequente Nutzung neuester Technologien wurde ein kompromissloses Plasma-Spektrometer geschaffen, das Flexibilität und höchste Analysenleistung miteinander verbindet und trotzdem in der täglichen Routine einfacher zu bedienen ist als ein Atomabsorptionsgerät.

Atomabsorptions-Spektrometer

Die ganze Modellreihe ist mit derselben bewährten achromatischen Linsenoptik ausgerüstet, die sich durch höchste Effizienz und Robustheit auszeichnet. Dank des modularen Aufbaus können die digital anzeigenden Geräte nachträglich zum Video-Gerät nachgerüstet werden. Dieses eingebaute VIDEO-Operator-Interface ermöglicht einfachste Bedienung und Flexibilität und gibt dem Benutzer dank der analogen und digitalen Darstellung einen optimalen Einblick in die Analysenvorgänge.

IL 357: Ein grundsolides Einstrahl AAS mit der Leistung der Spitzenklasse.

IL 451 Video S: Die Leistung der VIDEO-Datenpräsentation in der Preiskategorie der Einstrahlgeräte.

IL 951 Video II: Das Zweikanalgerät zur simultanen Messung zweier Elemente.

Graphitrohrküvette IL 655 CTF: Die Graphitrohrküvette mit der direkten

Temperaturmessung und -Regelung über den ganzen Temperaturbereich ermöglicht eine genaue Kontrolle der Vorgänge während Trocknung/Veraschung und Atomisierung.

Fastac-Probenaufgabereinheit für die Graphitrohrtechnik: Die Probe wird als Aerosol in die heisse Küvette eingetragen. Das System erspart den Trocknungsschritt, ermöglicht Empfindlichkeitsveränderung von 3 Dekaden auf Knopfdruck, erlaubt die Verwendung grosser Volumina von organischen Lösungsmitteln und kann Matrix-Interferenzen unterdrücken.

IL 440 AVA Automatisches Quecksilber-Hydridsystem: Dieses automatisch arbeitende Zusatzgerät zur Messung von Elementen, die Metallhydride bilden und zur hochempfindlichen Analyse von Quecksilber, kann mit jedem AAS-Gerät betrieben werden.

Für die Hämatologie

Royco Instruments Inc.

Das bewährte Programm für die Zählung von Erythrozyten, Leukozyten, Thrombozyten und die Bestimmung des Hämatokrits.

Sequoia-Turner Corp.

Zum ersten Mal in der Schweiz zu sehen: Das sensationelle 8-Parameter-Gerät Cell-Dyn 800 für die *simultane* Bestimmung von Erythrozyten, Leukozyten, Thrombozyten, HCT, Hb, MCV, MCHC und MCH. Und dies zu einem überraschend günstigen Preis!

Halle 27, Stand 351 Leserdienst 53

Scheller AG, 8032 Zürich

Mittelpunkt der Scheller Präsentation an der ILMAC 81 wird ein Trockensterilisator der dänischen Firma Lytzen sein, der im Betrieb die Reinheitsklasse 100 gemäss US Federal Standard 209a erreicht. Daneben gelangen die in Forschung und Produktion bewährten Autoklaven der schwedischen Getingverken zur Ausstellung, wobei zum ersten Mal ein besonders für den Einsatz im Laborbereich optimiertes Gerät mit frei wählbarer Sterilisationszeit und -temperatur gezeigt wird. Premiere an der ILMAC 81 haben auch ein Desi genannter Behälter für die Lagerung, den Transport und die Sterilisation von infektiösem Material sowie ein CERTOclav-Kleindampfsterilisator mit 10 und 20 Liter Inhalt.

Halle 22, Stand 214 Leserdienst 54

Varian AG, 6300 Zug

Auch an der diesjährigen ILMAC zeigt Varian wiederum den neuesten Stand der Geräteentwicklung für die Analytik und die Forschung.

Instrumente und Methoden für Chromatographie, UV-VIS und AA Spektroskopie bilden den Schwerpunkt, daneben werden auch die letzten Entwicklungen in der NMR und EPR Spektroskopie prä-

sentiert. Die folgenden Instrumente werden bestimmt die Ilmac-Besucher ganz besonders interessieren:

Der konsequent und systematisch ausgebaut Chromatographiebereich ist mit folgenden Typen präsent: *GC 3700* der klassische und weltweit am meisten verkaufte GC; der neue intelligente Doppelsäulen *GC 6000* mit Mikrocomputersteuerung, 8-Methoden-Speicher interaktiver Tastatur/Bildschirm. Das Doppelsäulen-Satellitenkonzept *GC 6500* erlaubt die platz- und geldsparende Verdoppelung der GC Kapazität. Das *VISTA 64* GC-System mit integriertem Printer/Plotter, das zurzeit leistungsfähigste automatische Gaschromatographiesystem auf dem Markt.

Die *CDS 401* Chromatographie-Datensysteme verarbeiten die Daten von bis zu 4 Gas- und/oder Flüssigchromatographen beliebiger Marken.

Die *Flüssigchromatographen* der Serie *5000* reichen vom einfachen Isokraten bis zum ternären Gradientensystem mit interaktivem Mikroprozessor/Bildschirm. Vollautomatische HPLC für höchste Ansprüche bietet das vor einem Jahr neu eingeführte *VISTA 54* System.

Computergestützte UV-VIS Spektroskopie mit den Systemen *Varian Cary Plus* und dem *DMS 90 Plus* eröffnen neue, interessante Möglichkeiten für Routine- und Forschungsarbeiten.

Für die Atom-Absorptions-Spektroskopie zeigt *Varian* die kürzlich eingeführten *AA-1275/1475* Routine-Analysesysteme mit programmierbarem Probenwechsler *PSC-55* für automatisierte Analysen für bis zu 67 Proben und 5 Referenzen.

Für das supraleitende *FT NMR Spektrometer XL-200* meldet *Varian* schliesslich neue, drastisch verbesserte Empfindlichkeits-Spezifikationen. Neue Erkenntnisse in der Messkopftechnologie und verbesserte Hochfrequenzelektronik, zusammen mit neuen Fertigungstechniken, machen das *XL-200* zum empfindlichsten aller kommerziellen Multikern-NMR-Spektrometer.

Halle 27, Stand 451 Leserdienst 66

IG Instrumenten-Gesellschaft AG, 8043 Zürich

Die IG Instrumenten-Gesellschaft AG, Zürich, zeigt auf einer Fläche von 145 m² verschiedenste analytische Messgeräte sowie Spezialprodukte. Absolute *Neuheiten* sind:

- Das völlig neue konzipierte digitale *Leitfähigkeitsmessgerät* *CDM-83* von Radiometer weist folgende Vorteile auf: Automatische Bereichswahl, mikroprozessorgesteuert, Temperaturmessungen, Bereich von 1,300 μ S/cm bis 1300 mS/cm, Temperaturkompensierung für jede Referenztemperatur.
- Der selbstkalibrierende *pH-Meter* *PHM 83* Autocal von Radiometer mit

folgenden Neuerungen: Automatische Kalibrierung, mikroprozessorgesteuert, 20stelliges alphanumerisches Display, operierbar ausschliesslich mittels Tastendruck, Wahl der Messmodi oder Eichung mit Tastendruck, selbsttätiges Testprogramm, feste Speicherung der Eichdaten.

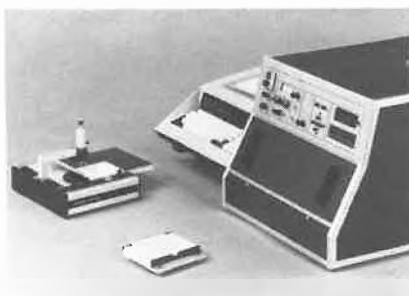
- Das digitale *Hand-Dichtemessgerät* *DMA 35, DPR 2000* von Paar.
- Das umfangreiche *Waagensortiment* von Sartorius weist verschiedene *neue Modelle* auf und umfasst elektronische Präzisionswaagen sowie Hochlast-Waagen, besonders geeignet als Zähl-Waagen.
- Die Niederdruck-*Flüssigstickstoff-Behälter* von Union Carbide haben neuen Druckaufbau sowie neue Abfülleinrichtungen.

Halle 27, Stand 339-343 Leserdienst 67

Camag, 4132 Muttenz

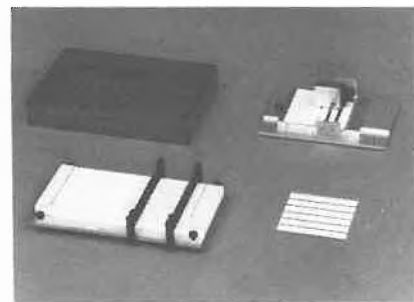
Das Camag Ausstellungsprogramm auf der Ilmac 81 hat zwei Themen: Instrumentelle Dünnschicht-Chromatographie und Gelelektrophorese.

Das erstgenannte Thema wird konsequent in Form kompletter Systeme für die quantitative DC-Analyse erläutert. Ein solches System besteht immer aus einem oder mehreren Geräten für die Arbeitsstufen Probenauftragen (Probendosieren), Chromatogrammentwicklung und quantitative Auswertung, wobei die Auswahl nach Kriterien der Anwendung sowie dem Grad der gewünschten Perfektion getroffen wird.



Eines der gezeigten kompletten Systeme besteht aus dem Probenauftragegerät *Nano-Applicator* für punktförmiges Auftragen variabler Probenvolumina von 50 bis 230 Nanoliter, der *Camag HPDC-Linearentwicklungskammer*, mit der auf einer 10 x 10 cm *HPDC-Platte* bis zu 32 Proben gleichzeitig getrennt werden können, und dem *Camag DC/HPDC Scanner* (Densitometer) in Verbindung mit einem leistungsfähigen *Integrator SP 4100*. Erfordert die Aufgabenstellung, dass grössere Probenvolumina aufgetragen werden, so geschieht das durch strichförmiges Aufsprühen mit dem *Linomat*. Besonderes Schwergewicht wird auf die automatische Probendosierung gelegt.

Beim Arbeitsgang Chromatogramment-



wicklung bietet *Camag* die Auswahl zwischen der (normalen) linearen Entwicklung, der Zirkular- und der Antizirkular-Technik. Als Neuheit wird vorgestellt die *HPTLC-Vario-Kammer*, die für die zeitsparende Optimierung von Trennbedingungen in der Hochleistungs-DC eingesetzt wird.

Das inzwischen weltweit bewährte automatische Auswertegerät *Camag DC/HPDC Scanner* wird in Verbindung mit zwei verschiedenen Peripheriegeräten zur Resultat-Berechnung und -Wiedergabe gezeigt.

Das erstmalig auf der *Analytica 80* vorgestellte *Vertikal-Gelelektrophoresesystem* *Elcam 84* wird in der inzwischen weiterentwickelten Ausführung gezeigt. Seine Stärke liegt besonders in der präparativen Anwendung, die mit der Trennschärfe von analytischen möglich ist. Mit dem *Elcam System* sind u. a. *Disk-, SDS-, Gradienten-Elektrophoresen* sowie *isoelektrische Fokussierung* möglich.

Halle 26, Stand 355 Leserdienst 68

Polymetron AG, 8634 Hombrechtikon

Polymetron erweitert das Produktprogramm. Als Ergänzung zu den *pH- und Leitfähigkeits-Messgeräten* entwickelt *Polymetron* sämtliche für *Kesselspeisewasser* benötigten Analysengeräte. An der *Ilmac* ist der neue *Silkostat*® ausgestellt, ein kontinuierlich arbeitendes *Kieselsäure-Analysengerät* mit sehr hoher Betriebssicherheit und bestem Preis-/Leistungsverhältnis.

Polymetron zeigt an der *Ilmac* ausserdem das gesamte *Industrieprogramm* mit den bewährten Sonden und Geräte wie unter anderem die *selbstreinigenden Geber*, die Geräte in *explosionsgeschützter Ausführung* für *Zone 0* und die *Regler* für chemische Prozesse.

Halle 25, Stand 271 Leserdienst 69

Metrohm AG, 9100 Herisau

Metrohm zeigt an der *Ilmac 81* eine ganze Reihe von neuen Geräten für die verschiedenen elektrochemischen Analyseverfahren. Der Schwerpunkt liegt auf den beiden klassischen Gebieten *Potentiometrie* und *Polarographie*: es werden hier der *Titroprocessor 636* in einer sehr erheblich erweiterten Programmversion, bzw. der

elektrochemische Detektor (ELCD) für die HPLC vorgestellt. Daneben wird eine neue, mikroprozessorgesteuerte Motor-Kolbenbürette Modell 655 präsentiert. Ein neuer Karl-Fischer-Titrierautomat Modell 633 sowie diverse andere Analysen- und Messgeräte runden das Neuheitenprogramm ab und dokumentieren die führende Stellung von Metrohm auf dem anspruchsvollen Gebiet des Messens in der Chemie.

Titroprocessor 636

Der Titroprocessor 636 ist ein mikroprozessorgesteuerter Titrierautomat, zugeschnitten auf die Bedürfnisse der Routineanalytik. Er vereint mehrere Gerätekonzepte in *einem* Instrument der obersten Leistungsklasse: er verbindet einfachste und fehlerfreie Bedienung wie sie für die Routineanalytik gefordert und gewünscht wird – CMOS-Speicher sowie markierbare, optisch lesbare Steuerkarten – mit uneingeschränkter methodischer und apparativer Flexibilität wie sie der Forscher und Entwickler benötigt – Tastaturen für Funktionen und Parameter.



Die Endpunkterkennung, die Auswertung, die mathematischen Fähigkeiten, die Kompatibilität mit anderen Geräten, der Bedienungskomfort usw. suchen ihrsgleichen und setzen durchwegs neue Massstäbe.

In der neuen Programmversion 0100 bietet der Titroprocessor jetzt u. a.

- Speichern kompletter Analysenabläufe in einem grossen elektronischen Speicher, der seinen Inhalt auch beim Ausschalten nicht verliert
- direkter Anschluss einer Waage (auch mit zusätzlichem Datendrucker)
- direkter Anschluss von zwei unabhängigen Titrierständen
- Anschluss einer dritten, unabhängigen Motor-Kolbenbürette für Reagensdosierungen und Zugabe von Hilfslösungen
- direkter Anschluss eines Probenwechslers
- Ausführung von unabhängigen oder verknüpften Titrationen in *einer* Probe oder in *zwei* Vorlagen der gleichen Probe
- direkter Anschluss eines IEC-Controllers

Elektrochemischer Detektor für die HPLC
Die elektrochemische Detektion hat sich als Ergänzung zu den herkömmlichen, zu-

meist spektroskopischen HPLC-Detektoren durchgesetzt. Die ELCD-Instrumentierung besteht aus einem nass-chemischen und einem elektronischen Teil. Die Vorzüge des Detektors 641 + 656 sind überzeugend; sie beruhen auf der jahrzehntelangen Erfahrung, die sich Metrohm auf dem Gebiet der elektrochemischen Messverfahren und der Instrumentalanalytik erwarb:

- hohe Empfindlichkeit, bis in den pg-Bereich
- hohe Selektivität
- grosser linearer Bereich, Verhältnis $10^4:1$
- kleines Zellenvolumen, weniger als $1 \mu\text{l}$
- hohe Strommess-Empfindlichkeit, bis $100 \text{ pA/Vollauschlag}$
- bewährte Elektroden aus Glassy Carbon, Kohlepaste und Edelmetallen
- einfache Bedienung
- grosse Anwendungsbreite
- kostengünstig, das Preis-/Leistungsverhältnis ist hervorragend gut

Halle 27, Stand 441

Leserdienst 70

Kontron AG, 8048 Zürich

Die Kontron AG Zürich, verantwortlich für die Instrumenten-Sparte der Firma Hoffmann-La Roche AG Basel, ist ein internationales Unternehmen mit Fabrikationsbetrieben in der Schweiz, Deutschland, Frankreich, Grossbritannien und den Vereinigten Staaten.

In über 20 Ländern befinden sich Handelsvertretungen. Weltweit arbeiten in der Kontron-Gruppe ca. 2500 Personen, davon ca. 500 in der Schweiz (Stand Ende 80).

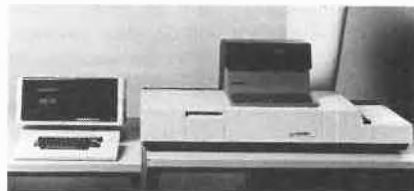
Der Geschäftsbereich von Kontron gliedert sich in drei Sparten: Analytik, Elektronik und Medizin.

Die vertriebenen Produkte sind zum grössten Teil Eigenentwicklungen, welche in den entsprechenden Produktionsbetrieben hergestellt werden.

Daneben übt Kontron auch die Distributionsrechte anderer namhafter Hersteller aus und kann damit die eigene Produktpalette abrunden.

An der *Ilmac 81* zeigt Kontron unter anderem folgende Neuheiten:

- Doppelstrahl-Spektralfotometer Modell 820 mit integriertem Tischcomputer für Multikomponenten-Analyse
- Automatisches Probenaufgabesystem MSI 660
- Komplettes Zubehörprogramm für Uvikon-Serie wie Küvettenwechsler,



automatischer Probenwechsler, Sipper, Refl. Zusatz, Gel-Scanner, Eichfilter, Küvetten etc.

- Beta- und Gammazähler *Betamatic I + II*, *Gammamatic I + II* mit integriertem, frei programmierbaren Tischcomputer
- Kühlzentrifuge ZS401
- Diverse Tischzentrifugen mit oder ohne Kühlung
- 8-Kanal-Schreiber der Serie W + W 300
- Schnellschreiber 125 Hz Serie W + W 400 bis 8 Kanäle
- W + W Datasyn
- TOC-Analyzer Astro, mikroprozessorgesteuert mit automatischem Probenwechsler
- Proteo-Densitometer
- Automatischer Probenwechsler mit klin. Fotometer Uvikon 610 CL
- Hamilton Microlab 2000

Halle 27, Stand 231/241 Leserdienst 71

Finnigan AG, 4002 Basel

Durch die Übernahme der Varian-MAT-Division durch Finnigan Corp. ist eine neue sehr diversifizierte Firmengruppe entstanden, die allen Ansprüchen der modernen Massenspektrometrie entgegenkommt.

Während der *Ilmac 81* werden wir zwei computergesteuerte Systeme unserer Produktion zeigen.

Das Modell 4510 ist ein Hochleistungs-Quadrupol-Gaschromatograph-Massenspektrometer (GC/MS) für einen weiten Bereich analytischer Anwendungen in der chemischen Industrie, im Umweltschutz und in der analytischen Forschung. Die 4500 Serie ist eine Weiterentwicklung der hundertfach bewährten 4000er Serie. Für die GC/MS Steuerung und die Datenauswertung wird beim Modell 4510 ein integriertes INCOS Datensystem verwendet. Neu bei diesen Modellen ist die Ionenquellen-Konzeption, mit durch eine Schleuse austauschbaren Ionenkammern, die je nach Ionisationsart und Anwendung verschieden offen sind. Neu ist auch die Steuerung des Gaschromatographs durch den zentralen Rechner, so dass vollautomatischer Analysenbetrieb bei entsprechendem Ausbau der Anlage gewährleistet wird.

Bei der zweiten Anlage, die ausgestellt wird, handelt es sich um das Modell MAT212, ein Forschungs-Sektorfeld-GC/MS für anspruchsvolle analytische Aufgaben einschliesslich Massenfeinbestimmung und Strukturaufklärung mittels Hochauflösung. Auch dieses System zeigen wir verbunden mit dem INCOS Datensystem.

Halle 27, Stand 543

Leserdienst 72

Matkemi AG, 4106 Therwil

Als Schweizer Generalvertreter von füh-

renden Unternehmen bieten wir Ihnen eine Reihe von technisch hochwertigen und zuverlässigen Produkten. Unser Lieferprogramm umfasst Industrie- und Präzisionsarmaturen, Verschraubungen, Elektro- und Pneumatik-Antriebe, Laborpumpen, u. a. m. womit wir in der Lage sind, praktisch alle Bedarfsfälle auf diesem Gebiet zu decken.

Gachot: Drehklappe («Discovanne») aus Inox, C-Stahl, NW von 50–800 mm. Drehantriebe AX 90 mit Nennmomenten bis 2,5 kNm. Kugelhähne V16 aus Inox und GTS NW von 8–150 mm. Dreiteilige Konstruktion mit Schweissanschlüssen, Gewinde oder VSM-Flanschen. Kugelhähne V13 NW 15–150 mm mit VSM-Flanschen. Alle Innen-Teile mit Teflon®-FEP ausgekleidet.

Klemfa: BAC-Kugelhähne aus Inox, C-Stahl, GG, NW von 15–300 mm nach DIN, BS, ANSI Normen. 3- und 4-Weg-Kugelhähne in ähnlichen Ausführungen.

Crane: Industrie-Armaturen aus verschiedenen Werkstoffen in DIN-Abmessungen bis NW 1000 mm ANSI-Abmessungen bis NW 56" und 2500 lbs (ND 400).

Guichon: Industrie-Armaturen in Inox und exotischen Werkstoffen, auch Spezialanfertigungen.

Bernard: 90°-Antriebe mit Drehmomenten von 10 Nm bis 25 kNm. Durchdrehende Antriebe bis 300 kN Nubkraft.

F.M.I.: Labordosierpumpen (0–1700 ml/min.). Ventillose Taumelkolben-Konstruktion. Verschiedenste Werkstoffe.

Hoke: Miniatur-Ventile für Instrumentierung, Labor und «Nuklear». Drücke bis 420 bar. Ergänzt durch eine vollständige Reihe von GYROLOK®-Verschraubungen (2 Ringe-System).

Tomco: Magnetventile in 2- und 3-Weg-Ausführungen aus Inox, Messing. Drücke bis 140 bar. Schnellkupplungen aus Inox, Messing, mit und ohne eingebautem Rückschlagventil (bis 35 bar)

Bene: Inox dreiteilige Verschraubungen (Holländer) und Fittings von 1/4"-2".

tubing: Nahtlos gezogene, Inox-Präzisionsrohre von 1/16" bis 1".

Tescom: Druckminderer und Vordruckregler aus Inox, Messing, Alu bis 700 bar.

Sarasin: Sicherheitsventile nach API Norm. Vollhub-Sicherheitsventile (Feder und Pilot), Vakuum- und Niederdruck-Sicherheitsventile aus C-Stahl, Edelstahl, Monel, Hastelloy.

Imi Marston: Berstscheiben bzw. Explosions-Paneele werden nach BS, TÜV, ANCC, etc. hergestellt. Konventionelle Scheiben, zusammengesetzte geschlitzte Scheiben, Maxivent (Umkehrscheiben). In Alu, Nickel, Inox, Inconel, Graphit, usw.

Pyromeca: Ultraschnelle Betätigung dank einer «Pyrotechnischen Steuerung» (volle Öffnung innert einigen Millisekunden). Sehr hohe Zuverlässigkeit. Weitere Sicherheitssysteme für Explosions- und Feuerschutz.

Elektronische Steuerung: Das Programm (das nachher wieder benutzt werden kann) wird von einem Betriebsfachmann während des Betriebes der Anlage erstellt.
Halle 24, Stand 441 Leserdienst 77

Dr. Bender & Dr. Hobein AG, 8042 Zürich

Einen bereits traditionellen Schwerpunkt bilden die von B & H München hergestellten Elphor-Trennkammern und automatischen Auswertgeräte für die medizinische Routine-Elektrophorese, sowie – erstmals in der Schweiz an einer Ausstellung – das neue Modell VAP 11 der Apparatur nach Prof. Hannig für trägerfreie, analytische oder präparative Elektrophoresentrennungen von grossen Molekülen oder ganzen Zellen.

B & H ist Vertreter verschiedener ausländischer Hersteller. Breiten Raum nehmen die Fermentoren, Homogenisatoren, Präzisions-Dosierpumpen, Dauerinfusionsapparaturen, sowie die Laborthermostaten-Reihe Thermomix 1400 der Firma. B. Braun Melsungen International GmbH ein. Vom bekanntesten französischen Zentrifugen-Hersteller Jouan SA. St. Nazaire werden die neuesten Modelle gezeigt. VIRTIS-Gefriertrockner sind auf dem B & H-Stand ebenfalls in einer neuen Konzeption zu sehen.

Säulen und Fertigschichten, Trägermaterialien und Lösungsmittel von Whatman, Merck und Wright für Niederdruck-Säulenchromatographie und HPLC, sowie TLC und HPTLC sind eine weitere von B & H ausgestellte Spezialität. Als Blickfang steht eine 50-Liter-Produktionssäule auf dem Stand, wie sie in ähnlicher Bauart z. B. bei der Insulin-Herstellung verwendet wird.

Ausgestellt sind ferner neben Geräten des allgemeinen Laborbedarfs wie Schüttelmaschinen, Mixern, Ultraschallreinigungsbädern, noch eine Reihe von fast konkurrenzlosen Spezialapparaturen. Den Mikrobiologen wird speziell der Temperatur-Gradienten-Inkubator interressieren, mit welchem 60 Kulturen gleichzeitig bei 30 verschiedenen Temperaturstufen gezüchtet werden können. Sehenswert sind auch das SUR-Penetrometer, der neue halbautomatische SUR-Flammpunktprüfer, das Brinkmann-Photometer mit Eintauchsonde, die Neslab-Durchlaufkühler und Tauchkühler bis – 100°C.

Halle 26, Stand 445 Leserdienst 78

Tecan AG, 8634 Hombrechtikon

1. Tecan-Probenverteiler

Bei diesem Gerät handelt es sich um eine Entwicklungsarbeit unserer Firma, deren Einsatzmöglichkeiten äusserst vielfältig sind.

Der Tecan-Probenverteiler ist ein computergesteuertes Gerät zur Verteilung, Do-

sierung und Verdünnung von flüssigen Proben.

Die gewünschten Flüssigkeitskonzentrationen und -dosierungen können beispielsweise automatisch in Reagenzgläser verteilt werden, die sich in beliebiger Anordnung in einem Koordinatensystem befinden. Folgende automatische Operationen können in beliebiger Reihenfolge miteinander verknüpft werden:

- Auffinden einer Probe im Koordinatensystem durch einen mechanischen Arm
- Aufnahme einer bestimmten Flüssigkeitsmenge unter Verwendung einer automatischen Niveaudetektion
- Transport der aufgenommenen Flüssigkeit zu einem anderen Punkt im Koordinatensystem
- Aufnahme einer zusätzlichen Flüssigkeitsmenge oder Ausstoss der Flüssigkeit in ein Reagenzglas
- Ausspülen der Probennahmekanüle und Reinigung

Einsatzgebiete: Probenverteilung in der klinischen Chemie und in der allgemeinen analytischen Chemie. Herstellung von Konzentrationsreihen etc.

2. Tecan-NO_x-Analytoren

Sowohl für die Messung von Immissionskonzentrationen in der Atemluft, als auch für die NO_x-Bestimmung bei Emissionen an der Quelle, bieten die Tecan-Chemilumineszenz-Geräte einige Vorteile:

- Solide Konstruktion
- Beheizbare Kapillaren
- Gleichzeitige Registrierung von NO und NO₂
- Thermostatisierter Photomultiplier

3. Tecan-Infrarot-Analytoren

Tecan-IR-Analytoren für den Einsatz bei der Überwachung von Produktionsprozessen und für Umweltschutzmessungen können als Ein- oder Mehrkanalgeräte geliefert werden.

Besondere Merkmale:

- Solider, kompakter Aufbau
- Ex-sichere Ausführung erhältlich

4. Tecan-Sauerstoff-Messeinrichtung

System bestehend aus O₂-Elektrode und Messverstärker. Sowohl für die Anwendung bei der Überwachung von Produktionsprozessen als auch beim Einsatz in Kläranlagen sehr geeignet.

Die wichtigsten Merkmale:

- Sehr gute Qualität und dadurch lange Standzeit der Elektrode
 - Messung von sehr kleinen Konzentrationen möglich
 - Einfacher Service infolge Verwendung von vorfabrizierten Membraneinheiten
- Halle 27, Stand 261 Leserdienst 79**

GMP S. A., 1010 Lausanne

GMP wird als Schweizer Premiere den neuen Ionen Laser *Innova* von Coherent

Radiation zeigen. Diese Serie von Lasern, Ergebnis der Vereinigung der fortschrittlichsten Technologien und einer Erfahrung von mehr als zehn Jahren auf diesem Gebiet, umfasst die Ausgangsleistung von 2 bis 5 W für den Argon und 800 mW für den Krypton. Stabilität und Benützungsfreundlichkeit kennzeichnen diese neuen Laser.

GMP S.A. nützt die Gelegenheit dieser Ausstellung, um zwei neue Vertretungen vorzustellen:

- Lambda Physik, Göttingen, BRD. Hersteller von gepulsten Lasern und Farbstofflasern hoher Qualität
- Canrad Hanovia, bekannt durch ihre Entladungslampen.

E. G. & G., Electro-optics Division, wird das völlig neue, tragbare Radiometer/Photometer vorstellen, das unter anderem Differentialmessungen und Messungen mit eingebauter Lichtquelle erlaubt, sowie das mit Computer gesteuerte Spektroradiometer. Ausserdem werden die neuen Komponenten gezeigt: UV Photodioden mit Suprasil-Fenster, schneller Empfänger für Faseroptik, 4 Quadrante photovoltaische Detektoren, usw.

Die Qualität und die Präzision von Schrittmotormessverstärkungen von Micro-Contrôle werden durch X-Y-Tische, die an einen Rechner angeschlossen sind, anschaulich gemacht. Das Ganze wird auf der Neuheit der Firma ausgestellt: ein leichter und modularer optischer Tisch, vorgesehen, um die optischen Elemente rationell zu befestigen. Die Produkte von Rofin, im besonderen der Scanning Monochromator, werden auch gezeigt werden.

Halle 27, Stand 521 Leserdienst 80

Glas Keramik, DDR-108 Berlin

Die Beteiligung des volkseigenen Aussenhandelsbetriebes Glas Keramik an dieser Fachausstellung in Basel hat bereits gute Tradition. Auch in diesem Jahr wird auf dem Messestand ein Ausschnitt aus der breiten Erzeugnispalette der Glas- und Keramikindustrie der DDR gezeigt. Dazu gehören chemisch-technisches Hohlglas aus Borosilicatglas der Marke Rasotherm, Laborglas und -geräte, Glasrohre und Kieselglaserzeugnisse, deren Fertigung auch nach Kundenzeichnungen möglich ist, aus dem VEB Werk für Technisches Glas Ilmenau, technisch-wissenschaftliche Thermometer aus dem VEB Thermometerwerk Garaberg sowie Laborporzellanartikel aus dem VEB Laborporzellan Elgersburg.

Neu im Fabrikationsprogramm des VEB Werk für Technisches Glas Ilmenau sind drei Laborgeräte:

- Der *Gerätesatz «mini-DC»* mit einer Plattengrösse von 10 x 10 cm erweitert die bekannten Vorteile der Dünnschichtchromatografie durch Einspa-

rung an Entwicklungs- und damit Arbeitszeit, an Sorbentien und Fließmitteln sowie durch einen vergrösserten Anwendungsbereich auf Grund der Schichtkonditionierung und durch Ausbaumöglichkeiten des Systems zur HPTLC.

- Die neue *Mikroliterspritze* ist ein Präzisionsdosiergerät für Flüssigkeitsmengen im Mikroliterbereich, das in der Chromatografie, Spektroskopie und für serologische und klinisch-chemische Untersuchungen anwendbar ist.
- Der neue *Flaschenaufsatzdosierer* ist ein stufenlos einstellbares Volumenmessgerät zur direkten Medikamentenentnahme aus handelsüblichen Reagenzienflaschen und Vorratsbehältern mit Normschliff, das gegenüber herkömmlichen Messgeräten mehrere Vorteile aufweist.

Diese Geräte ergänzen das umfangreiche Exportprogramm unentbehrlicher Arbeits- und Hilfsmittel für Forschung, Wissenschaft und Industrie.

Halle 26, Stand 231 Leserdienst 81

Büchi Laboratoriums-Technik AG, 9230 Flawil

Als ganz neues Gerät wird das DCC-Büchi-670 für die Tropfen-Gegenstrom-Chromatographie gezeigt. Das Gerät eignet sich zur Trennung polarer Substanzen für den analytischen als auch für den präparativen Bereich. Als weitere Neuheit stellt Büchi den Wirbelbett-Trockner Büchi-710 vor, ein Apparat zum Trocknen, Agglomerieren und Beschichten im Wirbelschichtverfahren. Vor allem als Ergänzung zum Mini Spray Dryer B-190 wurde der neue Homogenisator für Flüssigkeiten entwickelt, der nun auch das Sprühtrocknen von Milchprodukten mit dem B-190 ermöglicht.

Das bereits umfangreiche Büchi Kjeldahl-Stickstoffbestimmungs-Programm wird durch das neue, vollautomatische Destillationssystem Büchi-322/342 erweitert. Das System ist jederzeit zum Destilliersystem mit integrierter on-line Titration und Drucker ausbaubar.

Ebenfalls neu im Fabrikationsprogramm ist der Vacuum-Controller Büchi-165 der das Vakuum im Bereich von 1000-1 mbar mit einer Genauigkeit von 1 % regelt. Der Atmosphärendruck wird automatisch kompensiert und beim Betrieb mit Wasserstrahlpumpen wird der Wasserverbrauch drastisch reduziert.

Selbstverständlich wird das ganze Sortiment von Rotationsverdampfern gezeigt, die Nassveraschungsapparat B-445 für die Probenvorbereitung der Spurenelement-Analyse, Wasserdestilliergeräte in verschiedenen Ausführungen, der Schmelzpunkt-Bestimmungs-Apparat wie auch Kugelrohr- und Trockenöfen.

Halle 26, Stand 541 Leserdienst 82

Burkard Instrumente AG, 8048 Zürich

Burkard Instrumente AG wird an der ILMAC das Programm von Shimadzu präsentieren. Dazu gehört das neue UV-sichtbar Spektralphotometer Modell 240 mit Printer/Plotter, das durch einen externen Computer ansteuerbar ist.

Neu ist auch das Modell UV 120 HPLC, als UV-Detektor für die Flüssigkeitschromatographie.



Weitere Shimadzu Geräte, die gezeigt werden:

- RF 510 Spektralfluorometer
- AA 646 Atomabsorptionsgerät
- IR 408 Infrarot-Spektralphotometer
- Diverses Zubehör

Von Linear Instruments wird das gesamte Laborschreiber-Programm mit dem neuen Video Chart Recorder zu sehen sein. Von WKK sind Schnellschreiber ausgestellt.

Ein neues Computer-Integrator-System mit Bildschirm, an das bis zu 4 Geräte angeschlossen werden können, zeigen wir von Trivector.

Ebenfalls zu sehen ist das Programm von Farb- und Glanz-Messgeräten der Firma Gardner Laboratories.

Die bewährten Nichiryo Pipetten und Dispenser, ergänzt durch neue Produkte, sind ausgestellt, ebenso ein Teil aus dem Programm von Angar Teflon- und Schlauchquetschventilen.

Wir präsentieren von Atto eine peristaltische Pumpe sowie Elektrophoresen und Elektrophorese-Power Supplies.

Von Mostec wird das pH und Redox-Regler Programm mit zwei neuen Modellen gezeigt.

Das Lieferprogramm von Burkard Instrumente umfasst im weiteren Messgeräte für Luftmessungen der Firma Thermo Electron, Abwassermessgeräte der Firma Ionics, Gamma-Zähler der Firma Wilj usw.

Halle 27, Stand 161 Leserdienst 83

Philips AG, 8027 Zürich

Philips wird auch diesmal an der ILMAC, Ausstellung für Mess- und Prüfgeräte, mit interessanten Demonstrationsgeräten vertreten sein.

Besondere Beachtung werden die folgenden *neuen Analysengeräte* (Pye Unicam) finden: Ein prozessorgesteuertes Zweistrahl-Spektralphotometer mit variabler Kurvenausfahrgeschwindigkeit, ein Low Cost-Gerät für vielseitige Anwendungen

sowie ein mikroprozessorkontrolliertes Atomabsorptions-Spektralphotometer für Flammentechnik und flammenlose elektrothermische Atomisierung. Ein mikroprozessorgesteuerter Ionen-Meter revolutioniert die Messtechnik durch eine halbautomatische Methode, bei der ein programmierter Bildschirmtext die Manipulationen vorschreibt. Zwei neue digitale Leitfähigkeits-Messgeräte vervollständigen die bereits bestehende Labor Messgeräte-Palette.

Für die *Materialanalyse* wurde von Philips ein neues energiedispersives Röntgenspektrometer entwickelt, das an der ILMAC demonstriert werden wird.

An *Test- und Messgeräte-Neuheiten* sind 4- und 6-Linien Kompensationsschreiber zur gleichzeitigen kontinuierlichen Erfassung mehrerer Messgrößen zu erwähnen sowie ein neuartiges digitales Speicheroszilloskop zur Aufzeichnung langsamer und ganz schneller Vorgänge.

Halle 27, Stand 141 Leserdienst 91

Carbagas, Groupe Scientifique, 3097 Liebefeld-Bern

Die Carbagas-Produkte, die man täglich in allen Labors der Schweiz antrifft, werden am Carbagas-Stand ausgestellt. Der Stand ist in Form eines Labors aufgebaut und erlaubt den Besuchern einen direkten Zugang zum Gesamtprogramm unserer Gruppe Scientifique:

– Gase jeder Reinheit: Das Programm umfasst Luftgase, Edelgase, Kohlenwasserstoffe hoher Reinheit, etc. Diese Gase werden in 10 l Aluminium- und Stahlflaschen verschiedener Grösse, oder in verflüssigter Form in kryogenischen Behältern und per Tankfahrzeug geliefert.



- Gasgemische verschiedenster Zusammensetzung: mit der gewünschten Genauigkeit hergestellt und analysiert.
- Ventile und Zubehör für Spezialgase und Gemische.
- Zentrale Gasversorgungsanlagen, die eine grösstmögliche Sicherheit und Rationalisierung ermöglichen.
- Kryogenisches Material für Transport, Lagerung, Verteilung und Anwendung von Gasen in verflüssigter Form wie Helium, Stickstoff, Sauerstoff, Argon, etc.

– Ein neues Gerät mit programmierbarem Temperaturverlauf für biologische Anwendung, der *Minicool*.

Teilnahmemöglichkeit der Besucher an einem Wettbewerb mit originellen Preisen.
Halle 26, Stand 551 Leserdienst 92

Henry A. Sarasin, 4010 Basel

Wie bis anhin bemühen wir uns immer, unser Verkaufsprogramm zu ergänzen, um den Bedürfnissen unserer Kundschaft weitmöglichst gerecht zu werden. Wir freuen uns deshalb, Ihnen nachstehend einige «High-Lights» zu nennen:

Aminosäuren-Analysator LC-6001 der *Biotronik GmbH*, eine Weiterentwicklung des in mehr als hundert Exemplaren gebauten LC-6000. Seine Vorzüge: Raschere Analysen, geringerer Reagentienverbrauch, höhere Empfindlichkeit.

Ionenchromatograph IC-16 mit elektrochemischem Detektor, eine Entwicklung der *Dionex Corporation*, die das Einsatzgebiet der IC's wesentlich erweitert. Speziell für Cyanid-, Sulfid- und Bromidbestimmungen geeignet.

Mikroprocessor-gesteuerte Farbmessgeräte nach dem Tristimulus- und Spektralverfahren messend, der *Hunterlab Inc.*, zur Farbmessung und -Rezeptierung von festen, flüssigen, pilvrigen oder pastösen Stoffen.

Der *Speed Vac Concentrator* der *Savant Instruments Inc.* wird zur schonungsvollen Vacuumentrocknung von biologischen Substanzen eingesetzt.

HPLC-Komponenten, wie pulsarme Pumpen, UV-Detektor und automatisches Probenaufgabesystem der *Biotronik GmbH*.

Chloridometer «*Chlor-o-Counter MK II*» und «*Calciumtitrator MK II*», die Weiterentwicklungen der *NV Marius* für die klinische Chemie.

Lovibond Comparator 2000, das neue, handliche und wesentlich vereinfachte Gerät für kolorimetrisch-chemische Analysen der *Tintometer Ltd.*

Selbstverständlich zeigen wir ferner auch die bewährten und bekannten Diluter und Dispenser von Hook & Tucker, sowie Nasstrenner, Schleif- und Poliermaschinen, nebst Verbrauchsmaterialien für das metallographische Labor von Jean Wirtz. Der Vollständigkeit halber seien noch erwähnt: Das automatische Lovibond Kolorimeter (für Lovibond- und AOCS-Einheiten), die Brennstoff-Untersuchungsgeräte von Stanhope-Seta, die optischen Kontrollgeräte von Allen, sowie die neu angegliederte Linie für forensische Wissenschaft von Foster & Freeman Ltd und Galt Glass Laminates Ltd.

Halle 27, Stand 321 Leserdienst 93

Willy A. Bachofen AG, 4005 Basel

Die Firma Willy A. Bachofen AG zeigt auf ihrem Stand erstmals einen Teil des

Fabrikations-Programmes ihrer dänischen Tochtergesellschaft, der Firma *Diap A/S*, Kopenhagen.

Ausgestellt werden je ein Dissolver für Labor und Produktion der Typenreihe FEBH, sowie eine Maxfill-Abfüllanlage. Die Firma Willy A. Bachofen AG zeigt die neue *Dyno-Mill* Typ KD 110, eine Entwicklung speziell für die Gross-Fabrikation von Lackfarben und Automobil-Lacken. Weiter wird das ganze Labormühlen-Programm zu sehen sein. Neben diesen Maschinen sind auch die seit Jahren mit Erfolg verkauften Modelle Typ KD 15, KD 45 C und KD 200 C zu sehen. Die *Turbula*-Mischer haben ihren festen Platz im Fabrikations-Programm und an Ausstellungen der Firma Willy A. Bachofen AG. Diesmal ist die grösste Maschine, die *Turbula* Typ T 500 neben den kleinen Modellen Typ T 2 C und T 10 B zu sehen.

Ebenfalls werden die WAB-Schaugläser ausgestellt.

Halle 24, Stand 321 Leserdienst 94

Société Suisse des Explosifs, 3900 Brig Gitterroste aus Aluminium

Die Société Suisse des Explosifs (vertreten durch die Industrie- und Bauplastic AG, 3900 Brig und 3960 Sierre) präsentiert an der ILMAC 1981 in der Halle 26 am Stand 383 ihr Exalu-Gitterrost-Programm. Die aus einer Aluminiumlegierung roh oder eloxiert und mit der neuen, «Explosions-schweissen» genannten Technik gefertigten Rohre bieten ideale Lösungen bei Korrosionsproblemen und eine beträchtliche Verminderung des Installationsgewichtes.

Sie lassen sich als Laufstege, Podeste, Treppen, Schuhkratzroste, Belüftungsgitter, Lichtschachtgitter oder auch zur Dekoration verwenden.

Halle 26, Stand 383 Leserdienst 95

Martin Scheerle AG, 8266 Steckborn

Aus ihrem Verkaufsprogramm zeigt die Firma Martin Scheerle AG, Steckborn, einen repräsentativen Querschnitt über Pumpen, Armaturen, Rührwerke und Ventilatoren.

Neben Schnittmodellen von Chemiepumpen aus Spezialwerkstoffen wird besonderes Gewicht auf die Demonstration von verschiedenen Systemen zum Schutze der Pumpen vor Trockenheit gelegt. Zu sehen sind im einzelnen Ausführungen auf dem elektrischen wie auch auf dem thermischen Prinzip.

Eine Chemie-Normpumpe, Fabrikat Rheinütte, mit – während Betrieb und Stillstand – leakage- und wartungsfreier Wellenabdichtung, wird im praktischen Betrieb vorgeführt. Hohe Dichtungsanforderungen erfüllt auch das als Schnittmodell ausgestellte OSTO-D-Ventil mit

stopfbüchselosem Faltenbalg aus Edelstahl.

Im Rahmen des grossen und breiten Anwendungsbereichs des Scheerle Verkaufsprogramms wurde ein zweiter Schwerpunkt für den Sektor Abwasserbehandlung und Wasseraufbereitung gesetzt.

Exzentralschneckenpumpen in verschiedenen Ausführungen, Mazeratoren für die Schlammzerkleinerung, Rührwerke für Flockung und Neutralisation, Gebläse für die Schlammbelüftung, Hochdruckpumpen für Ultra-Filtration und Umkehr-Osmoseanlagen, sowie Gebläse für Rauchgaswäschen sind Beispiele für die vielfältigen Möglichkeiten.

Einen speziellen Hinweis verdienen die Exzentralschneckenpumpen mit gleichwandigen Statoren. Verbessertes Verschleissverhalten, sowie geringerer Energiebedarf sind deren spezielle Eigenschaften.

Eine Papierstoffpumpe der Firma Serlachius, in Originalgrösse ausgestellt, rundet die Übersicht über das Verkaufsprogramm der Martin Scheerle AG ab.

Halle 24, Stand 243 Leserdienst 96

Toni Güller, 6644 Orselina

Die neue Generation

Keramik-Brennöfen zum Anschluss an das 220-V-Lichtnetz

Naber Industrieofenbau hat sich das Ziel gesetzt, einen Brennofen für 1200°C mit grösstmöglichem Nutzraum für das normale Lichtnetz (3 kW) zu entwickeln.

Durch eine spezielle Isoliermaterial-Kombination aus hochwertigen Feuerleichtsteinen und mikroporösem Plattenmaterial mit extremer Wärmedämmung wurde dieses Ziel erreicht.

Das Ergebnis ist ein Brennofen mit einem Nutzraum von 50 Litern!

Bisher benötigte ein Naber-Ofen dieser Grösse einen Drehstrom-Anschluss. Allein hieran ist zu erkennen, wie bedeutend diese Neuentwicklung ist, da in vielen Fällen ein Drehstrom-Anschluss nicht zur Verfügung steht.

Die folgenden Eigenschaften und Qualitäts-Merkmale sind besonders hervorzuheben.

- Sehr geringer Stromverbrauch
- Rasche Abkühlung des aufgeheizten Ofens, daher ist alle 24 Stunden ein Brand möglich



- Heizelemente auf keramischen Trageröhren (nicht in die isolierende Ofenwand eingelegt), dadurch ungehinderte Wärmeabstrahlung in den Nutzraum, dadurch lange Lebensdauer der Heizdrähte

- Heizdraht der Qualität Kanthal-A1
- Gute Wärmeverteilung im Brennraum
- Sehr übersichtliche Beschickung von vorn
- Schauloch in der Tür zur Beobachtung des Brenngutes
- Magnetischer Türkontakt-Sicherheitsschalter
- Zweischichtige Einbrenn-Lackierung
- Elektronische Regelanlage mit Temperatur-Anzeige
- Edelmetall-Thermoelement Platin-Rhodium mit unbegrenzter Lebensdauer
- Gefertigt und geprüft nach neuesten Sicherheitsbestimmungen

N 50

Ofen mit vollautomatischer, stufenlos programmierbarer Regelanlage

N 50/P

Ofen mit besonders preiswerter Regelanlage (ebenfalls stufenlos programmierbar), speziell für den privaten Bereich entwickelt.

Hier muss nach einigen Brennstunden die Heizleistung von schwach auf stark umgeschaltet werden.

Kürzeste Aufheizzeiten:

20°C– 800°C ca. 1,5 Std.

20°C–1000°C ca. 3,0 Std.

20°C–1200°C ca. 6,0 Std.

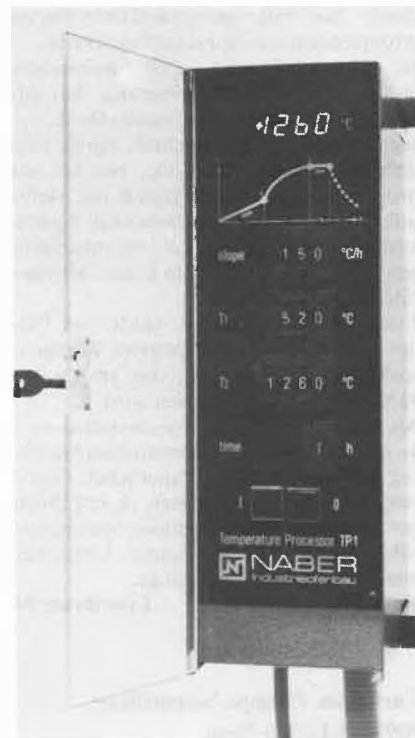
Lieferung betriebsbereit inklusiv Kabel mit Stecker, Regelanlage, 2 Einbauplatten und 30 Einbaustützen als Tischmodell. Auf Wunsch auch Lieferung mit Untergestell (580 mm hoch).

Eine neue Generation von Temperaturreglern:

Temperature Processor TP1 – ein Mikroprozessor steuert die Wärmebehandlung – präzise, zuverlässig und sicher.

Naber Industrieofenbau hat zusammen mit einem bedeutenden Hersteller von Temperaturreglern eine völlig neuartige, vollelektronische Regelanlage entwickelt mit folgenden besonderen Merkmalen:

- Digitale Programm-Einstellung für
 - Aufheiz-Geschwindigkeit (slope)
 - Umschalt-Temperatur auf volle Heizleistung (T1)
 - Betriebstemperatur (T2)
 - Haltezeit (time)
- Absolut lineares Aufheizen bis zur Umschalt-Temperatur durch Verwendung eines Mikro-Prozessors. Dadurch größtmögliche Schonung des Brenn-/Glühgutes.
- Sehr übersichtliche Gestaltung, daher einfache und sichere Bedienung.
- Alle eingestellten Werte werden ständig angezeigt.
- Hohe Betriebssicherheit gegenüber Fehlbedienung.



- Ständige digitale Anzeige der Nutzraum-Temperatur.
- Sehr hohe reproduzierbare Genauigkeit von $\pm 5^\circ\text{C}$.
- Einstellung der Haltezeit in praxisgerechten Schritten von 0 bis 4 Stunden und unendlich.
- Leuchtdioden-Anzeige für jeden Funktions-Abschnitt:
 - Teilleistung
 - Volleistung
 - Halten von T2
 - Abkühlen
- Service-freundlicher Aufbau.
- Thermoelement Platin-Rhodium mit unbegrenzter Lebensdauer.

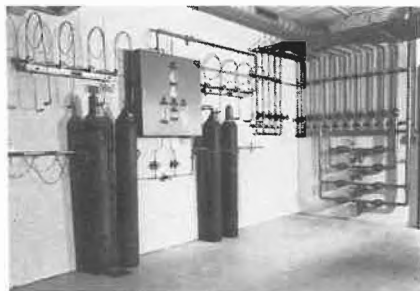
Halle 26, Stand 245 Leserdienst 97

Sauerstoff- & Wasserstoff-Werke AG, 6002 Luzern

Der SWWL-Stand an der ILMAC vermittelt einen umfassenden Überblick über die Anwendung von Gasen in der Forschung, Chemie, Metallurgie, Medizin usw.

Einen besonderen Schwerpunkt bildet der Einsatz von Sondergasen- und Gemischen, von Eich- und Prüfgasen, wie auch der dazu benötigten Spezial-Druckreduzier- und Regelarmaturen für korrosive und aggressive Gase sowie diverse Behälter und vakuumisolierte Leitungen für die Kryotechnik.

Der Besucher kann sich ferner über die vielen Möglichkeiten zur innerbetrieblichen Rationalisierung bei der Verwendung von komprimierten und verflüssigten Gasen orientieren. Spezielle Beachtung finden dabei die grossen Vorteile einer zentralen Gasversorgung, mittels Fla-



schen-Rampen, Batterien oder Standtanks mit oder ohne Kaltvergaser. Der SWWL-Stand vermittelt somit einen interessanten Einblick über die Vielfalt der heute auf den verschiedensten Gebieten immer mehr an Bedeutung gewinnenden Gase-Armaturen. Das Standpersonal erteilt den Besuchern gerne nähere Auskunft.
Halle 26, Stand 381 Leserdienst 103

Trigress AG, 6340 Baar

Als Folge der neuen Organisations-Struktur tritt Trigress erstmals als Firmengruppe auf, wobei sich die jeweiligen Firmenprogramme sinnvoll ergänzen:

Trigress Ventil AG

Bürkert liefert für praktisch jede Anwendung das geeignete Magnetventil. Die breite Palette des Ventilprogramms lässt sich in etwa 100 Grundtypen untergliedern. Bedingt durch die Vielzahl von Variationsmöglichkeiten bei Spannung, Dicht- und Gehäusewerkstoff ergeben sich mehr als 10000 gängige Gerätevariationen.

Pneumatik: Die Ventiltypen 411 (3-Wege), 413 (4-Wege) und 420 (4-Wege) sind kostengünstige, aus Kunststoff gefertigte Mehrwege-Sitzventile zum Steuern von Druckzylinder. Es werden 25 Millionen Schaltspiele garantiert. Eine aggressive Umgebung macht diesen Magnetventilen nichts aus.

Dampf: Das Ventil 251 ist ein kolbengesteuertes 2-Wege-Schrägsitzventil mit grosser Schliesskraft. Es eignet sich auch für hochviskose und leicht verschmutzte Medien. Seine besondere Stärke sind Medien und Temperaturen, bis 180°C. Es steuert, mischt oder dosiert auch Dampf oder Medien mit Schmutzanteilen. Als Werkstoff sind V4A-Stahl, Teflon, Rotguss usw. möglich.

Wasser: Die Ventile der Typen 180 bis 191 werden bei Bürkert die «Wasserventile» genannt. Es können jedoch nicht nur reines Wasser, sondern auch leicht verschmutzte, leicht aggressive Medien, sowie Öle und Gase gesteuert werden.

Säuren und Laugen: Die Bürkert-Säureventile decken die Anwendungen, mit aggressiven Medien ab. Bürkert liefert verschiedene Gehäuse und Dichtwerkstoffe. Die Medien werden durch die patentierte Doppelkammer, vom Magnetantrieb

fernegehalten. Die Doppelmembrane bedeutet doppelte Sicherheit. Eventuell durch die erste Trennmembrane diffundierte Gase, werden via Zwischenkammer in die Atmosphäre abgeleitet.

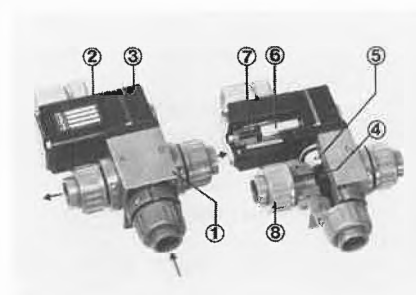


Abb. 1: 3-Wege Säureventil Typ 131

Trigress Fluid AG

Die Trigress Fluid-AG liefert Steuer- und Regelgeräte für die Fluid-Technik.

Druckwartungsgeräte: Eine neutrale Prüfung attestiert den Teknova-Druckluftwartungsgeräten modernste Konstruktionsmerkmale und optimale Leistungsdaten. Teknova-Komponenten werden als Filter, Druckreduzierventile, Ölnebelgeräte und deren Kombinationen geliefert.

Die beiden Baureihen Mini-Cube und Cube 3 decken die Anschlussgrößen R 1/8" bis R 3/4" ab.



Abb. 2: Cube 3, Druckwartungseinheit

Armaturen für Erdgas, Druckschalter für praktisch alle Medien sowie ein komplettes Manometerprogramm runden das Verkaufsprogramm der Trigress-Fluid AG ab.

Trigress Armaturen AG

Einschweiss- und Muffenkugelhähne in rost- und säurebeständigem Edelstahl mit herausnehmbarem Mittelteil sowie rostbeständige Gewindefittings und Verschraubungen bilden nach wie vor einen wichtigen Bestandteil unseres Verkaufsprogramms.

Kugelhähne in Messing und C-Stahl von R 1/4"-R 3" in den verschiedensten Aus-

führungen sowie Rückschlagventile für neutrale Medien werden auch dieses Mal wieder gezeigt. Für Gas-Anwendung liegt ein Zeugnis des SVGW vor. Neu ist ein Fasshahn bis 1" sowie ein 3/3-Wege Kugelhahn für besondere Steuerungsaufgaben. Auch der motorbetriebene Kugelhahn mit Handbetätigung ist für vielfältige Anwendung einsetzbar.

Als sinnvolle Ergänzung zum Bürkert-Programm zeigen wir Pneumatik-Verschraubungen, Drosselrückschlagventile, Einhandkupplungen, Schalldämpfer und sonstiges Zubehör. Ein Kupphebelventil in Hohlverschraubungsbauweise für vielfältige Steuerungszwecke ist absolut neu auf dem Markt.

Halle 24, Stand 331 Leserdienst 104

Hilge-Pumpen AG, 6247 Schötz

An der ILMAC zeigt Hilge-Pumpen AG, Schötz, das umfangreiche Programm an Pumpen aus Chrom-Nickel- und Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl, die sich auch unter ungünstigen Bedingungen bei aggressiven Flüssigkeiten und Abwässern bewährt haben. Von der «Minetta», einer Kleinstpumpe für den Einsatz im Labor, bis zur «Hygietta» mit Förderhöhen bis 17 bar sind zahlreiche Typen und Grössen ausgestellt.

Neu ist die «sub-Hygia-C», eine Weiterentwicklung der bewährten Edelstahl-Tauchmotorpumpe. Sie ist mit einer eingebauten Leckage-Sicherheitsautomatik ausgerüstet. Die Pumpe wird ausgeschaltet, sobald eindringendes Medium den Motor gefährdet. Sie wurde im Werk Schötz entwickelt und wird hier gefertigt. Neu ist die «Hygia-Septa». Dies ist eine Pumpe der Reintechnik-Klasse, z. B. für den Einsatz im biochemischen Bereich, wo höchste Anforderungen an Sauberkeit und Keimfreiheit gestellt werden. Die «Hygia-Septa» ist nicht nur eine Pumpe, sondern ein Anlageteil, ein Aggregat, welches Regelorgan, Drucküberwachung oder auch eine komplette angebaute Überwachungsstation mit verschiedenen Messgeräten umfasst.

Halle 22, Stand 421 Leserdienst 105

Kokeisl AG, 5000 Aarau

Moderne Abfülltechnik für mässig- bis schwerfliessende Schüttgüter

An der ILMAC in Basel stellt die Firma Kokeisl AG, Aarau, ihre modernen Abfüllgeräte für mässig- bis schwerfliessende Schüttgüter aus. Die Kokeisl-Silo-Austragung mit anflanschbarem Austragkonus erlaubt die direkte Abfüllung bzw. Dosierung ohne Abzugseinrichtungen wie Schnecken, Zellenräder, Luft usw. in Fässer, Säcke u. a.

Die Abfülleinrichtungen zeichnen sich aus durch eine einfache Bauart mit gerin-



ger Bauhöhe; sie sind geeignet für schnellen Produktwechsel, da einfach zu reinigen und zu warten.

Neben den Geräten für die handgesteuerte Abfüllung wird der Kokeisl-Abfüllautomat präsentiert; dieser ermöglicht die automatische, gewichtsgenaue Abfüllung auf einstellbares Sollgewicht.

Die Kokeisl-Abfüllgeräte dienen für Einzelabfüllungen wie auch für Komponentenentnahmen (Herstellung von Mischungen); aufgrund der exakten Materialstrom-Beherrschung erfolgen die Abfüllungen mit hoher Genauigkeit.

Halle 24, Stand 222 Leserdienst 106

Zimmerli Messtechnik, 4125 Riehen

Seit Jahren haben sich die Rota-Durchflussmessgeräte in der Chemischen Industrie bestens bewährt.

Sie werden immer wieder dem neusten technischen Stand angepasst und bleiben deshalb auch stets aktuell.

Aus dem vielfältigen Rotamesser-Lieferprogramm wollen wir im folgenden die Neuheiten kurz beschreiben.

Der Typ KC ist ein Klein-Rotamesser mit Metallkonus, geeignet für hohe Drücke und hohe Temperaturen. Er kann zudem mit zwei Grenzwertschalter ausgerüstet werden. Die Vielfachlichtschranke PE.01 erweitert einen Rotamesser mit Glasmessrohr zu einem elektrischen Messumformer, dessen Ausgangssignal 0-20 oder 4-20 mA proportional dem Durchfluss ist.

Der Rotamesser Typ MC mit elektrischem Messumformer wurde erweitert durch einen eingebauten elektronischen Gleichstromzähler mit 6stelligem Rollenzählwerk.

Der Microcomputer ROFY hat die Aufgabe das elektrische Analogsignal eines Rota-Messumformers, welches die Höhe des Schwabekörpers im Messrohr angibt, so zu verarbeiten, dass ein den variablen Mess-Stoffeigenschaften entsprechender Durchfluss Q als Analogsignal ausgegeben wird. Dabei arbeitet ROFY nach dem Berechnungsverfahren der VDI/VDE-Richtlinie 3513.

Eine weitere Neuheit ist das universelle Stellglied Flonex 200. Das von HP + HP entwickelte Stellventil Flonex 200 vereint alle guten Eigenschaften der Stellventile und Kugelhähnen, was einen nahezu universellen Einsatz ermöglicht. Flonex 200 arbeitet nach dem bewährten Prinzip des

Drehkegelventils. Es bietet neben den bekannten Eigenschaften, wie z. B. grosse Durchflusskapazität und hohes Stellverhältnis, eine Reihe anderer Vorteile.

Nebst diesen Neuheiten zeigen wir auch weitere Geräte aus unserem Lieferprogramm, so z. B.:

- Flofix und Flowmatic Durchflussbegrenzer
- Schumacher-Filterapparate für Gase und Flüssigkeiten
- GHR-Druckregelventile für Gase und Flüssigkeiten
- Ritter-Experimentier-Prüfgaszähler, nasse und trockene Bauart
- HP + HP-PTFE ausgekleidete Stellventile
- B + W-Rückschlagventile

Halle 25, Stand 881 Leserdienst 107

Socsil-Inter AG,

1024 Ecublens-Lausanne

Mono und Mohno Exzenterschneckenpumpen

Allgemeine Einsatzgebiete: Für speziell schwierig zu pumpende Medien, wie Pasten, Dispersionen, mit Fasern oder Kristallen beladene Produkte. Höchst schonende Förderung delikater Medien.

Industrie-Modelle: robust, einfach im Unterhalt

Labor-Modelle: handlich, 0-250 l/h

Schnellreinigungs-Typen: für die Lebensmittel-Industrie

Dosierpumpen: 0-10000 l/h

Das Netzsch Mohno Pumpenprogramm: über Schlammumpen

Filterpressenbeschickungspumpen

Tauchpumpen

Blockpumpen

Mohno-Pumpen für grosse Fördermengen

Lebensmittel-Ausführungen

Spezial-Pumpen-Ausführungen und Spezialantriebe

Überstromventile Birkett 3/4"-3": Rostfrei und Gussbronze für viskose und abrasive Produkte

Elektronischer Durchflusswächter: auf Ultraschallbasis, als Trockenlauf-Schutzgerät einsetzbar.

Aufbau auf bestehende Installationen, höchst einfach.

Befestigung von aussen.

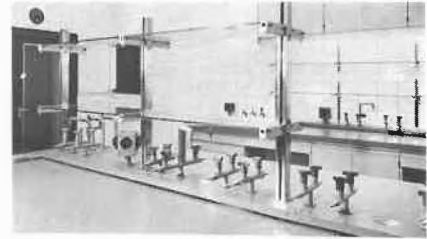
Halle 24, Stand 333 Leserdienst 108

R. Nussbaum AG, 4600 Olten

Armaturen für Labor, Industrie- und Verfahrenstechnik, sowie Feinfilter Cyclon/Harmsco und Waletzko-Trinkwasser-Systemtrennung.

1. Laborarmaturen

Das in bezug auf Qualität und Ausführung konkurrenzlose Laborarmaturenprogramm aus dem Hause Nussbaum heisst Labora. Es umfasst Laborarmaturen für alle Medien, Augenduschen, Notbrausen, Wasserstrahl-Vakuumpumpen,



Ablaufgarnituren sowie ein Installations-System für Medienkanäle.

2. Feinfiltration für flüssige Medien

Eine perfekte Filtration wird durch die Verwendung von im Filtergehäuse eingebauten Kerzen/Patronen erreicht, mit einer vorbestimmten Filterfeinheit von 5-50 Mikron. Abgesehen von der grossen Filterfläche (0,4 m² pro Patrone), sind die Filterpatronen der Nussbaum-Feinfilter Cyclon und Harmsco regenerierbar und können je nach Einsatzbereich bis 2 Jahre im Betrieb bleiben.

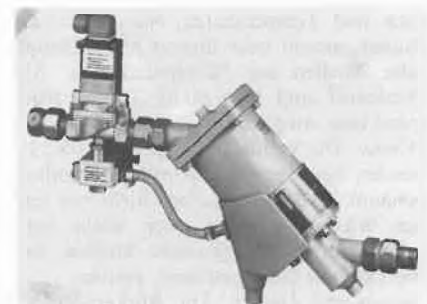
3. Absperr- und Regeln

Ein vollständiges Programm an Absperr- und Regelarmaturen steht bei Nussbaum zur Verfügung:

- Absperrventile mit/ohne Faltenbalg, Absperrklappen
- Misch- und Wechsellventile
- Schmierbare Absperr- und Regulierhähne
- Flach-, Stoff- und Keilschieber, Mehrwegschieber
- Kugelhähne aus Messing, Stahl und Edelstahl
- Schwimmerventile
- Druckregler
- Überström- und Sicherheitsventile
- Kondensatableiter
- Mengenregler

4. Rückflussverhinderung

Neben den bewährten Stop Silent-Rückflussverhinderern liegt der Schwerpunkt bei der Waletzko-Trinkwasser-Systemtrennung, die neu als komplette Montageeinheit erhältlich ist. Bei einer mit Waletzko abgesicherten Anlage ist ein Rückfluss in die Trinkwasserleitung ausgeschlossen.



Nebst Zeit- und Kosteneinsparungen bei der Montage arbeitet das Gerät geräuschlos und bei Schaltvorgängen schlagfrei.

Halle 26, Stand 433 Leserdienst 109

Theodor Christ AG, CH-4147 Aesch

Die Theodor Christ AG, Wasseraufbereitung in Aesch/BL baut ihr Typenprogramm kontinuierlich aus und stellt an der ILMAC vier neue Produkte vor:

Osmonette 6: Vollautomatische Gegenosmoseanlage in Kompaktbauweise. Entnimmt dem Rohwasser 90 bis 98% der Salze und der organischen und biologi-

	Trinkwasser	Ministil-Wasser	Christal-Wasser
Fremdionen	$10^{21} \dots 10^{23}$	$10^{18} \dots 10^{19}$	$10^{17} \dots 10^{19}$
Keime	$10^4 \dots 10^5$	$10^3 \dots 10^6$	$\dots 10^3$
Partikel	$10^2 \dots 10^4$	$10^2 \dots 10^3$	$\dots 10^0$

schen Verunreinigungen. Eine Permeator-Spülvorrichtung spült automatisch nach dem Ausschalten der Anlage das Konzentrat aus dem Permeator. Sie ermöglicht auch bei stark intermittierendem Betrieb eine gleichmässig hohe Reinwasserqualität und verlängert die Lebensdauer des Permeators. Die *Osmonette 6* kann Wasser mit einem Totsalzgehalt von bis zu 5000 g/m^3 entsalzen. Die Abmessungen der *Osmonette 6* entsprechen den standardisierten Labormöbelmassen. Sie ist mit andern Geräten (z. B. Ministil und Christal) kombinierbar.

Ministil: Eine neue Generation Mischbett-Patronengeräte zur Wasserentsalzung mit direkt anzeigendem und schaltendem Leitfähigkeitsmessgerät und weiter ausgebautem Regenerier- und Nachfüllservice. Erzeugt Reinwasser mit weniger als 1 mg Salzgehalt pro Liter.

Das Ministil-Geräteprogramm (8 Varianten) deckt einen Momentanbedarf von 1,5 bis 200 Litern pro Minute. Die Leistung pro Regeneration beträgt je nach Gerät zwischen 1,25 und 100 val. Zusätzlich sind die Geräte in verschiedenen Variationen (Teilentsalzung, Enthärtung, Entsäuerung) und Kombinationen (Christal, Omnistil) erhältlich.

Für jeden Verbraucher von entsalztem oder destillatgleichem Wasser, Labors, Drogerien, Apotheken, Garagen usw. wird das für ihn zweckmässige Gerät in Abhängigkeit von Bedarfsmenge und Qualität des Rohwassers bestimmt. Christ legt besonderes Gewicht auf die Zuverlässigkeit und die Effizienz seines Regenerier- und Nachfüllservices. Aufbauend auf dem Ministil-Geräteprogramm und dem Ministil-Regenerierservice bietet Christ mit den Omnistil-Anlagen auch für eine Anwendung ausserhalb des Labors – eine interessante Neuerung an:

Omnistil-Anlagen sind standardisierte Anlagen zur Behandlung des Wassers geschlossener aquatischer Systeme (Heizungen, Wärmepumpen, Solaranlagen, Fernwärmesystemen, Kühlanlagen usw.). Sie entziehen dem Rohwasser sowohl Salze als auch Kohlensäure und Sauerstoff und gewährleisten dadurch in Kreislaufsystemen einen optimalen Schutz vor Korrosion und Ablagerungen ohne die Konditionierung mit Hydrazin oder Sulfit.

Christal: Standardisierte Reinstwasseran-

lagen, in der Ministil-Geräte, Sterilfilter, UV-Entkeimung und Gegenosmose kombiniert sind. Christal-Anlagen erzeugen pro Tag je nach Grösse 100 bis 12000 Liter Reinstwasser, d. h. ionen-, keim- und partikelarmes Wasser. Ein Vergleich des Gehalts an Verunreinigungen von je einem Liter typischen Trinkwasser und Ministil-Wasser sieht wie folgt aus:

Christal-Wasser genügt den Anforderungen auch des anspruchsvollsten Verbrauchers. Insbesondere für die Elektronik-, Pharma-, Foto- und Kosmetikindustrie ist dieses neue Christ-Produkt eine nützliche Neuerung.

Halle 26, Stand 255 Leserdienst 119

Schmizo Labor- und Wassertechnik, 4800 Zofingen

Die Besucher unseres Standes werden auch dieses Jahr wieder mit einer Fülle von Neuheiten und Neuem konfrontiert. So stellt Schmizo als Weiterentwicklung und Ergänzung zum bestehenden Programm der Reaktions-Kolben in Planschliffausführung die neue Grösse PS 184 vor. Diese Normgrösse lässt sich mit der *Schott-Norm* kombinieren.

Das PS-Bulletin, ein Spezialkatalog gibt ausführlich Auskunft über sämtliche Grössen und Kombinationsmöglichkeiten. Selbstverständlich fehlen auch die bewährten Programme ZRS-Thermometrie und ZRS-Rührsysteme nicht.

Schmizo-Quarz

Unter diesem Namen stellt Schmizo ein Quarzprogramm vor, das speziell in bezug auf den Preis und die Qualität Seinesgleichen sucht. Sämtliche Spezialanfertigungen in Quarz sowie kurze Lieferfristen sind besondere Merkmale dieser neuen Sparte. Ein Quarz-Katalog informiert hier über Artikel, Grössen und Preise.

Schmizo-Elektronik

Eine absolute Neuheit in der Laborelektronik ist das Digital-Temperatur-System kurz DTS genannt. Ein Regel- und Überwachungssystem mit verschiedenen kombinierbaren Einschüben ermöglicht, Überwachung, Regelung und Registrierung für jedes Labor. Funktionell und preisgünstig!

Schmizo-Wassertechnik

Schmizo – seit vielen Jahren in der Wassertechnik zu Hause – stellt neben den bereits bekannten Geräten wie Kohlenstoffbestimmung oder die Pilotanlage einer Kläranlage für Abbaugesuche im Labor ein Begasungssystem im Modell für Ozon-Begasung vor.

Nach diesem Prinzip sind Ozon-Erzeuger mit Begasungssystemen für kleinere Schwimmbäder in Entwicklung.

Der Schmizo-Wasserveredler – ein elektrophysikalisches Kalkschutzverfahren – wird erstmals an der ILMAC gezeigt. Jahrelange Erfahrung machten dieses Gerät zu einem anerkannten und beliebten Kalkschutz-System. Verhütung von Kalk ohne chemische Zusätze und ohne das Wasser in seiner natürlichen Qualität zu beeinflussen.

Halle 26, Stand 233 Leserdienst 120

Ingenieurbureau Dr. Brehm AG, 8027 Zürich

Siebtechnik GmbH, Mülheim/Ruhr (D)

Die ausgestellten Apparate finden nicht nur im Labor als Prüfgeräte Verwendung, sondern werden auch als Produktionsmaschinen eingesetzt.

Laborkegelmühlen, Schwing- und Scheibenschwingmühlen dienen zur Zerkleinerung von mittelhartem bis hartem Materialien (bis Härte 10), von der Vorzerkleinerung bis zu Analysenfeinheiten. Die Prüfsiebmaschine Lavib erlaubt eine exakte und schnelle Korngrössenanalyse von $0,02$ – 25 mm .

Die Rundsiebmaschinen Perflux und Duo-Perflux werden für Nass- und Trockenabsiebungen eingesetzt. Sie arbeiten je nach Ausführung kontinuierlich oder diskontinuierlich.

Fritz Beckschulte Verfahrenstechnik, Köln (D)

Ein kleines Ingenieurteam mit grosser Erfahrung auf dem Gebiet pneumatischer Förderanlagen, das es fertig bringt, auch schwierigste Materialien zu fördern. Zum Vorteil des Betreibers kann auf Zellen-schleusen verzichtet werden.

Auf unserem Stand sehen Sie den für das Beckschulte Verfahren typischen Förderdruckbehälter mittels welchem auch problematische Materialien wie Glasmenge mit Scherben, Cement, EPVC usw. gefördert werden.

Mann + Hummel, Anlagentechnik, Ludwigsburg (D)

Von diesem Lieferwerk zeigen wir ein Pulverfördergerät mit einem Abscheidegrad von 3 Micron zur Beschickung von Maschinen und Behältern. Weitere Geräte zur Förderung und Dosierung sind zu sehen.

Alle diese Geräte sind mit der Mann + Hummel «Mikrotop» Filterpatrone ausgerüstet, welche auch in Mann + Hummel Entstaubungsanlagen Verwendung findet.

Sant Andrea Novara S.p.A., Novara (I)

Wir zeigen das Schneidwerk einer Zeus G 10 Zerkleinerungsmaschine welche geräuscharm die meisten sperrigen Abfälle zerkleinert. Diese Maschinen amortisieren sich durch Einsparungen in der Entsorgung von sperrigem Müll innerhalb kurzer Zeit.

La Novafriego S.a.S., Ponte S. Marco (I)
Wir zeigen auf unserem Stand das neue

Temperiergerät, welches mit Öl oder Wasser betrieben geliefert wird. Daneben stellen La Novafrigo auch Wasserrückkühlgeräte und -anlagen her.

Met-Pro Corp., Harleysville Pa. (USA)
Als Neuheit auf dem Schweizermarkt zeigen wir glasfaserverstärkte Vinylharz- und Epoxidharzpumpen «FYBROC» aus den USA. Diese Materialien besitzen nicht nur ausserordentliche Zugfestigkeit, sondern sind auch beständig gegen viele Säuren und Laugen. Zudem sind sie abrasionsbeständiger als Metalle und bis zu 50% leichter. Auch preislich sind «FYBROC» Pumpen wesentlich günstiger als Pumpen aus hochwertigen Legierungen. Sie sind erhältlich mit DIN-Flanschen und Grundplatten aus gleichem Material.

The Warren Rupp Company, Mansfield, Ohio (USA)
Dieses Lieferwerk stellt ausschliesslich Druckluftmembranpumpen in verschiedenen Grössen und Legierungen her. Einsatzgebiete: Chemie, Baugewerbe, Keramikindustrie, Farb- und Lackfabriken etc. Auf unserem Stand sehen Sie 1", 1½" und 2" Pumpen aus Aluminium, rostfreiem Stahl und Alu/Kunststoff beschichtet.

Ochsner + Sohn Maschinenfabrik GmbH, Linz (A)
Diese Firma schaut zurück auf über 100jährige Erfahrung im Pumpenbau. Sie ist spezialisiert in Chemie- und Prozesspumpen, horizontale und vertikale Ausführung. Gezeigt werden folgende Pumpen:
Eine Chemie Normpumpe mit vorgepanntem Inducer-Laufrad Typ CNX 150-250, eine Prozesspumpe Typ CPR 200-250, eine vertikale Pumpe CNU 100-250, diverse Inducer-Laufräder.

Stork Pompen B.V., Hengelo (NL)
Alteingesessene Pumpenfabrik spezialisiert auf Pumpen für Wasser und Abwasser in den Werkstoffen Gusseisen und Rotguss. Stand: selbstansaugende Schmutzwasserpumpen, angetrieben mit Elektro-, Benzin- oder Dieselmotoren; DIN-Normpumpen für Kühl- und Wasserkreisläufe.

Halle 22, Stand 225 Leserdienst 121

Blatter Ozon, 4000 Basel

Die Firma Blatter Ozon, Basel zeigt eine Ozon-Anlage für das neue Verfahren zur Entkeimung von entmineralisiertem Reinstwasser. Bei diesen Ozon-Anlagen wird das Ozon aus Druckluft hergestellt. Nach dem Herstellungsprozess wird das Ozon über Begasungskernen in den eigentlichen Begasungsbehälter eingebracht. Der bei diesem Verfahren bis heute notwendige Wasserringkompressor ist bei dem neuen Verfahren nicht mehr notwendig. Der Vorteil liegt darin, dass kein zusätzliches Wasser dem entmineralisier-

ten Wasser zugeführt wird und durch Wegfall des Wasserringkompressors können die Energie und damit die Betriebskosten niedrig gehalten werden.

Neben diesem neuen Verfahren der Ozongewinnung wird auch eine konventionelle Anlage für die Wasser-Ozonisierung gezeigt.

Ozon wird nicht nur für die Entkeimung von Wasser, sondern auch als wirksames Mittel zur Lösung von Geruchsproblemen eingesetzt. Verschiedene Anlagen für die Abluftdesodorisierung in Chemie-Betrieben, Tierkörperverwertungsanstalten, Abwasserreinigungsanlagen, Seifenfabriken, Kunststoffverarbeitungsbetrieben werden gezeigt.

Als kleinste Ozon-Anlage, insbesondere für den Technikums- und Laborbereich, wird der Anlagen-Typ BL1 gezeigt. Dieses Gerät arbeitet mit einer Hochleistungselektrode und ist als kompakte Einheit besonders für den Einsatz an Hochschulen, in Versuchsanstalten etc. geeignet.

Halle 26, Stand 349 Leserdienst 122

Dipl. Ing. F. Baumgartner, 8703 Erlenbach

... stellt an der Ilmac folgende Produkte aus:

- Richter-Chemietechnik, Kempen:
- Chemie-Normpumpen
- Regel- und Absperrventile
- Kugelhähne
- Armaturen aus Teflon, PP, PE, und Sonderlegierungen, geeignet für alle aggressiven Medien
- Turbo-Werk, Köln
- Durchflussmesser
- Durchfluss-Wächter
- Niveauanzeiger für alle Flüssigkeiten, Gase und Dämpfe
- ALLO, Albert Lob GmbH, Kaarst
- pneumatische und elektronische Transmitter für Druck, Differenzdruck und Niveau

- Bourdon SA, Paris
- Manometer, auch mit Kontakten in allen Ausführungen, auch für Diff.-Druck und Absolutdruck
- Zeigerthermometer, Bimetallthermometer
- Zuhör, wie Wassersackrohre, Absperrhähne etc.

Halle 25, Stand 245 Leserdienst 123

Max Dietrich AG, 8032 Zürich

Der Besucher findet auf dem Messestand der Max Dietrich AG, Zürich, neben den bekannten Produkten und Lieferprogrammen eine ganze Reihe von Neuheiten.

Die Produktpalette wurde im speziellen

bei den Druckaufnehmern durch die neue Vertretung Foxboro/ICT (USA) stark erweitert. Diese Firma zählt weltweit zu den führenden Herstellern von Drucksensoren für low cost-Anwendungen.

Als weitere Neuheiten sind die Digital-Anzeiger ohne Hilfsenergie (Ex-Schutz Zone O) von Knick (BRD), die Ultraschall-Schichtdicken- und Durchflussmessgeräte von Panametrics (USA) sowie der Mikroprozessorgesteuerte Luft/Brennstoff-Regler von Thermox (USA) zur Optimierung des Energiebedarfs bei jeglicher Art von Feuerung besonders erwähnenswert.

Neu im Sektor Leistungselektronik sind die Frequenzrichter 308, 314 und 315 von Refu (BRD) im Leistungsbereich 5...42 kVA und die Pumpensteuerungen von Sevcon (GB) für batteriegespeiste Flurförderzeuge. Von Penny + Giles (GB) wird eine neue Reihe preisgünstiger Inkrementalencoders vorgestellt.

Halle 1, Stand 313 Leserdienst 124

R. P. Glaser AG, 8038 Zürich

An der Ilmac 81 stellt die R. P. Glaser AG eine Reihe neuer Produkte zur Überwachung explosibler und toxischer Gase und Dämpfe vor.

Aus dem Produktprogramm von General Monitors sind die beiden Überwachungsgeräte GM 480 und GM 2600 hervorzuheben. Das 480 ist ausgelegt zur Überwachung von brennbaren Gasen, während das 2600 ein Multikanalgerät ist für die Erfassung von H₂S im ppm-Bereich.



Aus der Eigenproduktion der R. P. Glaser AG sind folgende Neuheiten zu sehen:

- RPG 204: Ein kompaktes Einkanalgerät für brennbare Gase und Dämpfe. Das Gerät verfügt über drei Alarmkreise und Analoganzeige und Analogausgang.
- RPG 204P: Ein Einkanalssystem mit mechanischer Pumpe. Das System wurde entwickelt zur Kontrolle und Steuerung des Durchbruchs bei Aktivkohlefilteranlagen.
- RPG 300/x: Ein Multikanalüberwachungssystem für grössere Überwachungsprojekte. Speziell eingesetzt zur Überwachung von brennbaren Gasen und Dämpfen und zur Steuerung des CO-Gehaltes in Parkhallen.

Zusatzgeräte wie Nachlaufrelais, Fernquittierungen etc. die auf die RPG-Geräte und Systeme angepasst sind werden ebenfalls vorgestellt.

Die Überwachung von brennbaren und/oder toxischen Gasen und Dämpfen wird laufend von grösserer Bedeutung für den Menschen, für die Umwelt und für den Schutz von Sachwerten.

Halle 25, Stand 971 Leserdienst 133

Neotecha AG, 8634 Hombrechtikon

Als grosses Überraschungsmoment fällt am Neotecha-Stand ein kompletter emaillierter Rührwerksapparat auf.

Seit Mitte 1981 vertritt Neotecha die Schwelmer Eisenwerke (BRD) mit dem gesamten Emailprogramm:

Rührwerksapparate

Mischtrockner

Wärmeaustauscher

Kolonnen

Gefäss/Vorlagen

Lagerbehälter

Rohrleitungen

Bodenauslaufventile

Zubehör

Das angestammte Neotecha-Programm auf dem Chemieapparatesektor:

Absperrklappen

Kugelhahne

Wärmeaustauscher in Grafit, Teflon, Email

Gleitringdichtungen und Sperrdruckgefässe

Hochleistungs-PTFE-Kompensatoren

Flexible PTFE-Wellschläuche mit Schnellkupplungen

Probe-Entnahmevorrichtungen mit PTFE-Tauchrohr

Rohrleitungssysteme mit Fluorkunststoffauskleidungen

werden als bekannte Produkte und ideale Ergänzung am Emailrührwerksapparat und auch als Einzelkomponenten in verschiedenen Varianten ausgestellt.

Erstmals ist es nun möglich, kompetente Beratung über Emailapparate in Verbindung mit Fluorkunststoff (PFA, PVDF, PTFE, FEP) ausgekleideten Elementen, von der Dichtung bis zum Wärmeaustauscher zuzuziehen.

Die älteste Produktelinie von Neotecha, Dichtungen und Kunststoffe wird am Stand vertreten sein durch einige Spezialitäten für die chemische Industrie wie z. B.: PTFE umhüllte Flachdichtungen und O-Ringe in verschiedenen Kombinationen, Gore-Tex universal PTFE-Dichtungen, Stopfbüchspackungen, Durametall-Gleitringdichtungen, NT-Lippendichtungen aus spez. PTFE, und vieles mehr. Fertigteile, und Halbfabrikate werden vorwiegend aus den bekannten Fluorkunststoffen wie PTFE, FEP, PFA, PVDF, Kel-F, Rulon in verschiedenen Ausführungen gezeigt.

Als weitere Neuheit werden die erfolgrei-

chen EFCO-Maschinen in Form von Demonstrationen vorgeführt.

Dabei handelt es sich um Instandstellungsmaschinen für Sitzventile, Schieber, Regelventile mit konischen Sitzen etc.

Dank der raffinierten Arbeitsweise dieser Apparate und dem daraus resultierenden Zeitgewinn ist es möglich, die Investition kurzfristig zu amortisieren.

Dies gilt für alle Revisionen von Armaturen aus dem Energiebereich, von Hochdruckventil bis zum einfachen Sitzventil in den NW 15 bis 500.

Aus dem Sektor Hydraulik werden einige Spezialwerkzeuge von ENERPAC zu sehen sein, wie Pullyzangen, Werkstattpressen etc.

Halle 24, Stand 433 Leserdienst 134

Oertli AG, 8307 Effretikon

Diese seit mehr als 25 Jahren in der mechanischen Aufbereitungs- und Verfahrenstechnik tätige Firma präsentiert Maschinen und Apparate einiger von ihr vertretenen weltweit bekannter Werke.

Condux-Mühlen verkörpern den neuesten Stand der Zerkleinerungstechnik in allen Feinheitsbereichen. Es werden sowohl die einzelnen Mühlen als auch komplette Mahlanlagen für Normalbetrieb oder Betrieb unter Schutzgas für explosive Stoffe geliefert.

Engelsmann-Siebmaschinen, Mischer, Förderaggregate und Laborprüfgeräte helfen mit deren weitgefächertem Typenbereich jedes Problem lösen. Diese bewegliche Firma liefert nebst dem erwähnten Standardprogramm auch auf das jeweilige Verfahren zugeschnittene Sonderapparate.

K-Tron Soder ist auf dem Gebiet der gravimetrischen und volumetrischen Dosierung führend. Die verschiedenen Dosierbandwaagen und Kombinationen für universellen Einsatz erfüllen höchste Genauigkeitsansprüche dank der Massenzelle und der volldigitalen Regelung. Die Mikroprozessor-geregelte Differential-Dosierwaage garantiert höchste Genauigkeit auch bei kleinsten Dosierleistungen.

Für die volumetrische Dosierung stehen je nach erforderlicher Dosiergenauigkeit Geräte mit Doppelschnecken oder Spiralschnecken zur Auswahl. Selbst für schwierigste Produkte kann ein geeignetes Dosiergerät angeboten werden.

Netzsch-Rührwerkskugelmöhlen sind auf dem Gebiet der Nass-Feinstmahlung ein Begriff. Je nach Einsatzzweck ist eine auf das Problem zugeschnittene Maschinen-Type lieferbar. Nebst den vertikalarbeitenden Maschinen sind horizontal arbeitende Typen im Programm, welche sich bei der Lösung spezifischer Probleme mit Erfolg bewähren.

Schugi kontinuierlich arbeitende Mischer werden eingesetzt für das Mischen von pulverförmigen Produkten in wählbarem

Verhältnis, Befeuchten von pulverförmigen Produkten, Agglomerieren, Instantisieren. Je nach Aufgabestellung steht ein geeignetes Aggregat zur Verfügung.

Die Firma Oertli AG verfügt über einen modern ausgebauten Versuchsstand. Hier werden praxisnahe Versuche durchgeführt, wodurch die wirtschaftlichste Problemlösung erarbeitet werden kann.

Halle 24, Stand 421 Leserdienst 135

Ingenieurbureau M. Paliwoda, 8053 Zürich

Die Firma Paliwoda, Ingenieurbureau, Zürich, zeigt an der diesjährigen Ilmac vorwiegend Einrichtungen für die Staubtechnik und Rührtechnik, aber auch Chemie-Apparate aus PTFE.

Neu für die Schweiz ist der *Mucon*-Brückenbrecher, der dazu dient, laufend das Materialgewölbe zu brechen, sobald das Material versucht, über die Wände eines Behälters Brücken zu bilden. Diese Brückenbildung entwickelt sich unter anderem häufig im unteren Teil eines Behälters, weil das Material in Richtung des engen Auslaufes zusammenläuft.

Das Prinzip des Brückenbrechers beruht auf einer durch Schwingungen verursachten Schüttgutauflockerung. Diese Auflockerung wird durch einen oder mehrere Schüttelroste erreicht, die parallel an den Innenwänden angemacht werden. Die Erregung der Schüttelroste erfolgt über druckluftbetätigte Rüttler, die an den Aussenwänden befestigt sind. Sobald sich Brücken an den Behälterwänden bilden, bewirken die Schüttelroste einen schneidenden Einfluss auf die äusseren Grenzen des Materialgewölbes, ohne das Schüttgut zu beschädigen. Die weitflächige Bewegung der Schüttelroste verschiebt die Materialpartikel in alle Richtungen. Dadurch wird eine tief eindringende Wirkung auf den gesamten unteren Behälterbereich ausgeübt und das Schüttgut in Auslauf-Richtung geleitet.

Die geräuscharmen Rüttler übertragen die Schwingungen unmittelbar auf die Schüttelroste über die in der Behälterwand eingelassenen Schwingböcke. Dabei bleiben die Behälterwände schwingungsfrei.

Halle 22, Stand 315 Leserdienst 136

Angst + Pfister, 8052 Zürich

Angst + Pfister, seit vielen Jahren erfahrener und kompetenter Zulieferant des chemischen Apparatebaus, präsentiert an der Ilmac ein spezifisches Sortiment, ergänzt durch verschiedene neue Produkte. Der Bereich Kunststoffe zeigt die erfolgreichen Wärmeaustauscher auf Teflon[®] als Eintauchbündel oder Mantelrohrreinheiten. Vollkorrosionsbeständig sind auch die PTFE-ausgekleideten Rohrlei-

tungssegmente nach System Chemtube. Die T- und Kreuzstücke sind neu im Spritzgussverfahren aus Teflon-PFA gefertigt.

Für die Verwendung an Rührkesseln oder Behältern sind die lärmindernden PTFE-Düsen neu im Programm. Diese Einlaufstutzen in Rohrbündelform teilen die einströmenden Medien, verringern die Strömungsgeräusche und bieten eine optimale Einmischung der Stoffe. Weitere PTFE-Komponenten sind Einlaufstutzen, Bälge und PTFE-ummantelte Tauchrohre.

Nebst dem bereits eingeführten Sicherheitsschauglas sind am Stand die heute verwendeten PTFE-Lubriflon®-Compounds sowie Halbzeuge aus PFA, PVDF und PCTFE zu sehen. Diese Fluorkunststoffe bieten wesentlich höhere mechanische Festigkeitswerte als das früher vorwiegend verwendete Rein-PTFE.

Die statischen und dynamischen Dichtungen aus verschiedenen Fluorkunststoffen werden heute weitgehend nach Norm gefertigt. Neu im Programm ist das Sortiment Kempchen-Metaldichtungen für die Chemie. Ebenfalls neu sind FEP-O-SEAL, d. s. vollummantelte Teflon®-O-Ringe mit elastischem Silikon- oder Viton®-Kern. In diesen Bereich gehören auch die asbestfreien umweltfreundlichen Stopfbüchsenpackungen von Merkel. Die bekannten Merkel- und Ropac-Rührwerk- und Pumpen-Gleitringdichtungen belegen die Leistungsfähigkeit auf diesem anspruchsvollen Sektor. Bereits eingeführt sind die Produkte aus dem Perfluor-elastomer Kalrez® von Du Pont. Kalrez® vereint die Elastomereigenschaften von Viton® mit der chemischen und thermischen Beständigkeit des Teflon®.

Fluorkunststoff-Chemieschläuche werden vom glatten, unverstärkten bis zum spiralisierten PTFE-Schlauch mit Edelmantel und Anschlüssen nach Wahl gezeigt. Neu ist der Universal-Chemieschlauch White Chem A, ein antistatischer, flexibler Schlauch mit heller EPDM-Seele für Druck und Vakuum einsetzbar.

Für die Chemie interessant sind auch die ausgestellten Metallschläuche und Metallkompensatoren. Diese mehrwandigen Bälge stehen in allen Nennweiten und für höchste Drücke und Temperaturen zur Verfügung. Für gasförmige Medien eignen sich die Weichstoff-Kompensatoren mit korrosionsfester Auskleidung.

Ebenfalls neu ist das ausgestellte vollständige Programm von Galtek, umfassend Schläuche, Rohre, Verschraubungen, Anschlussnippel, T-Stücke, Nadelventile und Filter aus Teflon®-PFA. Daneben stehen rostfreie Schneidring-Verschraubungen ME-Inox und A-Lok nach DIN-Norm zur Auswahl, ergänzt durch rostfreie Kugelhähnen.

Korvex®-Schrumpfschläuche aus den korrosionsbeständigen Kunststoffen Te-

flon®, Tefzel® und Halar® bieten neue Möglichkeiten chemisch und thermisch resistenter Überzüge.

Für die Nassfiltration bietet FEZ neue Filtertücher mit Spezialimprägnierung und doppelter Kalandrierung an, womit ein Nachschrumpfen wirksam behoben wird.

Alles in allem eine vielfältige Schau, die einen Standbesuch lohnt.

Halle 24, Stand 337 Leserdienst 137

Rolf Baumgartner AG, 4665 Oftringen

Mischer Hydra-Mix/Roba-Mix (Konuschnellmischer) zum Mischen von Pulvern und Granulaten in der Chemie/Pharma- und Lebensmittelindustrie. Mischen/Vakuumtrocknen/Befeuchten und andere verfahrenstechnische Probleme werden mit diesem Maschinenprogramm optimal gelöst.

NEUHEIT:

Es wird eine neue Version für sicheres Mischen unter Vakuum gezeigt, mit der sich ein wesentlich höheres Vakuum aufbauen lässt. Der zur Aussenatmosphäre offene Mischarm bietet absolute Gewähr gegen Öleintritt in den Mischraum. Der Mischbereich dieses Hydra-Mix-Programms liegt von 100–25 000 l Nutzinhalt.

Austellungsobjekt:

Hydra-Mix 1000 l Nutzinhalt in Edelstahl in betriebsbereitem Einsatz. Im Zusammenhang mit diesen Programmen werden gleichzeitig ganze Anlagen projektiert, gefertigt und geliefert. (Von der Zuförderung bis zur Abfüllung mit vollelektronischer Verriegelung)

Halle 24, Stand 241 Leserdienst 138

KNF-Neuberger AG, 8362 Balterswil

Auf dem KNF-Neuberger Messestand wird eine Übersicht, vom weltweit bekannten und bewährten KNF-Lieferprogramm gezeigt. Es umfasst Membranpumpen mit einem Förderbereich von 0,8–300 l/min., Endvakuum 2 mbar und Betriebsdrücken bis 12 bar. KNF-Membranpumpen werden in verschiedenen Materialien hergestellt. Dadurch können auch die entstehenden Probleme, bei der Förderung von aggressiven Gasen gelöst werden.

Als Neuheit finden die PTFE-Labor-Vakuumumpen besondere Beachtung. Bei diesen, für den Laborbereich universellen Pumpen, sind alle gasführenden Teile aus Teflon oder Teflon-Coating optimal korrosionsgeschützt. Wie alle KNF-Pumpen sind auch diese Typen 100% ölfrei, wodurch eine unverfälschte Gasförderung gewährleistet wird. Verwendbar sind sie als Vakuumpumpen bis 8 mbar Endvakuum oder als Förderpumpe bis 0,3 bar Überdruck. Die max. Förderleistung beträgt 38 l/min. Vom Bauprinzip her sind

auch diese KNF-Pumpen völlig wartungsfrei, einfach in der Handhabung, geräuscharm und umweltfreundlich. Die elektr. Ausrüstung entspricht den VDE-Normen und ist ebenfalls SEV-geprüft. Die Firma KNF-Neuberger, mit ihrer über 30jährigen Erfahrung in der Konstruktion und Herstellung von 100% ölfreien Membranpumpen, orientiert auf dem Messestand zusätzlich über Sonderausführungen, welche auf spezifische Kundenwünsche hin berechnet und ausgeführt werden. Zum Beispiel eine KNF-Pumpe mit einem beheizten Pumpenkopf, welche sich für den Einsatz bei Förderung, Evakuierung oder Verdichtung von Gasen mit einer Temperatur bis zu 200°C besonders eignet.

Halle 26, Stand 343 Leserdienst 139

Kubo-Tech AG, 8307 Tagelswangen

An unserem Stand werden wir einen repräsentativen Querschnitt sämtlicher im Chemie-Sektor angewandten Dichtungsarten zeigen, teilweise als Einzelstücke, teilweise eingebaut in Schnittmodelle. Im einzelnen sind dies:

- O-Ringe – PTFE O-Ringe – PTFE-ummantelte O-Ringe
- Enerseal (eine federvorgespannte PTFE-Dichtung für den dynamischen Einsatz in kleinen Einbauräumen)
- Radialwellendichtungen in verschiedenen Bauformen und Qualitäten
- P/S-Seals und P/S-Lippen (ein chemisch universell-beständiges Radialwellendichtungs-System für Drücke bis 25 bar und Temperaturen bis + 250°C)
- Hochdruck- und Gummi-Dichtungsplatten sowie gestanzte Dichtungen in allen handelsüblichen Qualitäten
- PTFE-ummantelte Dichtungen – Spiraldichtungen – kammprofilerte Dichtungen
- Gylon-Dichtungen in den Qualitäten beige, blau und schwarz (ein Flachdichtungsmaterial auf PTFE-Basis mit verbesserten mechanischen Eigenschaften)
- Rein-Grafit-Halbzeuge – Stopfbüchsenpackungen – Gummiformteile
- PTFE-Halbzeug und -Fertigprodukte

Als absolute Neuheit stellen wir vor:

- Garlock Blue-Gard, eine neue, asbestfreie IT-Dichtungsplatte und
- Garlock Synthepak, eine neue, asbestfreie Packungsgeneration

Als Hilfsmittel für Service und Unterhalt der Dichtungen zeigen wir:

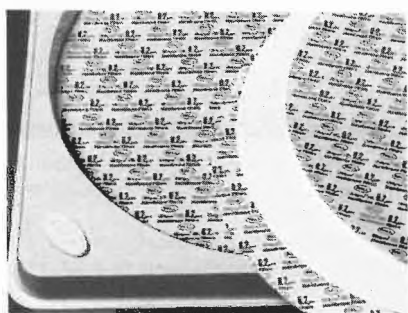
- Ciclo-Dichtungsschneider, ein Flachdichtungsschneidegerät in zwei Ausführungen für Dichtungen bis Ø 500 mm oder Dichtungen bis Ø 1000 mm.
- Pack-Boy, Packungs-Zuschneidegerät für Stopfbüchsenpackungen
- Garlock Packungszieher-Set, bestehend aus div. Hilfsgeräten für den Ein- und Ausbau von Stopfbüchsenpackungen

Im weiteren stellen wir speziell für den

Membranscheiben aus einem neuen Filtermittel

Membran-Scheibenfilter gehören seit langem zur Standard-Ausrüstung in Laboratorien und zur Filtration kleiner Chargen in der pharmazeutischen Fertigung.

Pall hat eine völlig neue Generation von Membranscheiben entwickelt, die aus reinem Nylon 66 bestehen. Dieses Material ist von Natur aus hydrophil, und sofortiges Benetzen ist damit sichergestellt, ohne dass der Membrane Netzmittel oder Additive anderer Art beigelegt werden. Die hohe mechanische Festigkeit des neuen Filtermaterials macht spezielle Sorgfalt bei der Handhabung überflüssig. Die Membrane besteht aus zwei Lagen gleicher Feinheit, von denen jede für sich geeignet ist, alle vorhandenen Bakterien abzuscheiden.



Die Membranen, die der Hersteller unter der Markenbezeichnung Ultipor® NM anbietet, sind in den üblichen Abmessungen 293 mm, 142 mm, 90 mm und 47 mm Durchmesser verfügbar.

Wesentliche Vorteile ergeben sich beim Einsatz dadurch, dass die Membranen sowohl im Autoklaven wie auch in eingebautem Zustand dampfsterilisiert werden können. Eine Verschlechterung der Durchflusseigenschaften nach dem Sterilisieren tritt nicht ein, und die Beschädigung der Membrane beim Sterilisieren oder bei der Filtration ist praktisch ausgeschlossen.

Im Betrieb können die Membranfilter mit Hilfe der Forward-Flow-Testmethode oder mit Hilfe des Bubble-Point-Tests auf Integrität geprüft werden.

Hohe Standzeit und gute Verträglichkeit des Filtermittels mit einem breiten Spektrum von Lösungsmitteln und Chemikalien sind ebenfalls hervorzuheben.

Halle 24, Stand 245 Leserdienst 162

Zweileiter-Ferngeber, piezoresistiv

Der piezoresistive Ferngeber in Zweileitertechnik und explosionsgeschützter Ausführung ist ein preisgünstiges Gerät mit Vorortanzeige und elektrischer Messwertübertragung in Form des elektrischen Einheitssignals 4...20 mA.

Für die Wahrnehmung der Doppelfunktion – Druckmessung vor Ort und Fern-

übertragung – ist der Zweileiter-Ferngeber mit zwei voneinander unabhängigen und rückwirkungsfreien Mess-Systemen ausgestattet

– einem elektrischen Mess- und Übertragungssystem

– einem mechanischen Mess-System

Das Hauptelement des elektrischen Mess- und Übertragungssystems ist ein piezoresistiver Druckaufnehmer. Ein vorgeschalteter Druckmittler aus korrosionsbeständigem Cr-Ni-Stahl schützt den Aufnehmer vor dem Prozessmedium. Druckmittler und Aufnehmer sind eine kompakte Baueinheit.

Der auf die elastische Druckmittler-Membran wirkende Druck wird über die Druckmittlerflüssigkeit auf den Silizium-Halbleiter übertragen. Unter der Wirkung des Druckes erfährt der Silizium-Halbleiter eine Durchbiegung, die eine Widerstandsänderung an der Messbrücke bewirkt.

Die Widerstandsänderung wird in der nachgeschalteten Elektronik, die in Modul-Bauweise ausgeführt ist, in das normierte Einheitssignal 4...20 mA umgewandelt.

Zur Erzeugung eines von Störeinflüssen freien Ausgangssignals ist der Zweileiter-Ferngeber standardmässig mit HF-Schutz- und Überspannungsschutzdioden, sowie einer Temperaturkompensation ausgerüstet. Bei der Entwicklung wurde auch grosser Wert auf den Bedienungskomfort gelegt. So sind Präzisionspotentiometer zur unabhängigen Einstellung des Nullpunktes und des Messbereiches seitlich in der Kabeldose bequem zugänglich. Hier befinden sich auch die Prüfklemmen, an denen ohne Öffnung des Signalstromkreises der Ausgangsstrom überprüft werden kann.

Als Messglied des mechanischen Systems wird ein Kapselfeder- oder Rohrfeder-messglied verwendet. Der Zweileiter-Ferngeber ist somit in allen Druckstufen zwischen 250 mbar bis 160 bar (bis 600 bar in Vorbereitung) in der Klasse 1,0 lieferbar.

Die kompakte Baueinheit aus Druckmittler und Aufnehmer, sowie die Elektronik (in Giessharz eingebettet) wurden so dimensioniert, dass sie in Druckmessgeräte der Nenngrösse 100 und 160 eingebaut werden können.

Mechanische und piezoresistive Druckaufnehmer werden zusammen mit den elektrischen Bauteilen in das Chrom-Nickel-Stahl-Gehäuse eingebaut. Das Gehäuse entspricht in der Bauart der DIN 16006. Die Geräte sind somit «Überdruckmessgeräte für besondere Sicherheit». Die Ausführung ist «DIN-geprüft». Zulassungs-Nr. 1A 003.

Der piezoresistive Zweileiter-Ferngeber ist ein temperaturkompensiertes Gerät mit störungsunempfindlichem Übertragungsverhalten und ausgangsseitigem

Einheitssignal von hoher Messtreue, das von der mechanischen Druckanzeige nicht beeinflusst wird.

Halle 25, Stand 855 Leserdienst 163

Ultra-Violett-Lampen, Typ Chroma

Aus unserem umfangreichen UV-Programm bieten wir neben UV-Brennern für die verschiedensten Anwendungsgebiete in fast allen Fachrichtungen der Wissenschaft auch flache Tischgeräte an, welche zur direkten Auflage des Chromatogramms bzw. Pherogramms oder Gelschichten dienen.

Auf Grund ihrer hohen UV Intensivität durchdringen die Chroma-Durchlichtgeräte auch dickere Agargelschichten und Stärkeblocks wie sie bei der preparativen und mikropräparativen Elektrophorese üblich sind.

Diese Geräte werden neben den Standardfiltern, 20 x 20 cm, auch in 20 x 40 cm, im kurz-, lang- und mittelwelligen Bereich geliefert. Sonderabmessungen, darüber hinaus, sind im lang- und mittelwelligen Bereich lieferbar.



Die Strahlungsintensitäten sind wie folgt:
 Chroma 41: KW 254 nm = 8.000 MW/cm²
 Chroma 42: LW 366 nm = 8.000 MW/cm²
 Chroma 43: MW 302 nm = 8.000 MW/cm²
 Alle Werte sind mit Filter gemessen.

Im weiteren liefern wir:

- UV Handlampen
- UV Entkeimungsgeräte
- UV Intensitätsmessgeräte

Bitte verlangen Sie unseren neuesten UV-Prospekt mit:

Halle 27, Stand 561 Leserdienst 164

Vollautomatische Kompakt-Hochgeschwindigkeits-Kühlzentrifuge

RSV-20 ist der Name einer neuen automatischen Hochgeschwindigkeitszentrifuge in Kompaktbauweise. RSV-20 ist eine universell anwendbare Hochgeschwindigkeitszentrifuge für Routine- und Forschungsarbeiten. Die relative Zentrifugalkraft reicht entsprechend dem benutzten Rotor bis zu 49000 xg.

Das Gerät ist mit folgenden Bedienelementen ausgestattet:

- Betriebsstundenzähler
- digitale Temperatureingabe und -anzeige
- digitale Geschwindigkeitsanzeige



- Zeitschaltuhr mit Dauerstellung
- Bremskraftregler
- Netzschalter, ein und aus
- Bremsschalter, ein und aus
- Kühlung, ein und aus sowie
- Anzeige für Deckelentriegelung mit Entriegelungstaster und Umwuchtanzeige.

Das Rotorprogramm umfasst ein grosses Sortiment an Winkel- und Ausschwingrotoren. Bei den angebotenen Rotoren handelt es sich um Rotore aus Speziallegierungen mit einer Garantie von 7 Jahren. Die Rotoraufnahme ist so konstruiert, dass sie auch in Geräten anderer Herstellung eingesetzt werden können bzw. Fremdrotore auch in der RSV-20 eingesetzt werden können.

Die RSV-20 besitzt ein Selbstzentriersystem. Durch dieses System wird dem Rotor eine maximale Bewegungsfreiheit gewährleistet, um Imbalancen, welche durch ungenaue Füllung auftreten können, auszugleichen. Der Antrieb selbst ist direkt ohne Übersetzung.

Halle 27, Stand 561 Leserdienst 165

Durchflussmessung System MT900

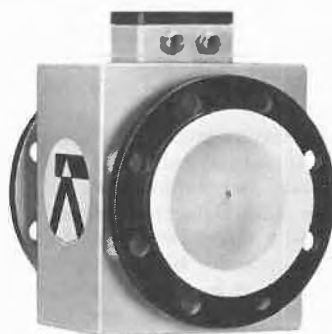
Mit dem System MT900 von Altometer (Produktionsbetrieb von Rheometron) wurden neuartige Technologien der Signalverarbeitung in das seit langen Jahren bewährte Prinzip der magnetisch-induktiven Durchflussmessung integriert. Dadurch soll es möglich werden, in Zukunft noch betriebssicherer und durch Eliminierung von möglichen Störparametern vor allem noch genauer messen zu können. Erreicht werden diese Vorteile unter anderem durch ein getaktetes Gleichfeld mit hoher Taktfrequenz zur Erregung des erforderlichen Magnetfeldes und durch die absolute galvanische Trennung zwischen Signalkreis und allen Ausgangskreisen. Damit ist es gelungen, mögliche Störparameter zu unterdrücken, wie z.B. Nullpunkt-Driften oder Netzstörspannungen. Die praxisbezogene Beherrschung dieser

Technologien zusammen mit der Tatsache, dass jeder Messwertgeber, egal ob DN2 oder DN1000 experimentell mit Flüssigkeit kalibriert wird, garantieren dem Anwender eine Langzeitgenauigkeit von $\pm 0,5\%$ für die komplette Anlage, auch bei härtestem Betriebseinsatz.

Die Eich-Normale zur Kalibrierung von Messwertgebern bis zu DN3000 werden von den zuständigen Eichämtern ständig kontrolliert und haben eine geprüfte Genauigkeit von $\pm 0,03\%$, und das bei Durchflussmengen von $0,01 \text{ m}^3/\text{h}$ bis etwa $2000000 \text{ m}^3/\text{h}$.

Sowohl die Entwicklung und Konstruktion dieser Geräte als auch ihr erfolgreicher Einsatz in der Praxis ist nur möglich, wenn ein jahrzehntelanges breit gefächertes Applikations-Know-how dahinter steht. Aus dem Präzisionsmessgerät wurde als vereinfachte Kompaktversion der Typ K 300 entwickelt.

Unter Verwendung des getakteten Gleich-



M 900
DN 2...3000

feldes mit seiner Garantie für absolute Nullpunktstabilität und einer vereinfachten Signalverarbeitung wurde es möglich, Messwertgeber und -umformer in einer kompakten Baueinheit zu vereinen. Die Messgenauigkeit von $\pm 1\%$ ist für viele Anwendungsfälle völlig ausreichend. Hinzu kommt als weiterer Vorteil für den Betreiber einer solchen Anlage die energiesparenden Leistungsaufnahme von nur 16 VA für alle Nennweiten. Auch das ist ein Faktor, der besonders bei der Planung von Messstellen nicht vernachlässigbar ist.

Halle 25, Stand 251 Leserdienst 166

Automatischer HPLC SP8100

Der SP8100 ist ein hochautomatischer HPLC, in welchem sämtliche Teile für eine optimale Leistung stehen.

Das Grundgerät besteht aus einem ternären Lösungsmittelfördersystem, bis 100° thermostatisierbarem Ofen, Autoinjektor, Eingabe- und Anzeigefeld, Lösungsmitteltafel und Heliumtgasung.

Zusätzlich kann ein Fixwellenlängen-Detektor eingebaut oder über Interface-

Steuerung der variable Wellenlängendetektor SP8400 angeschlossen werden. Dies erlaubt Wellenlängenverstellung während den Chromatogrammen und Scannen.

Der auch nachträglich einbaubare Autosampler verfügt als absolute Neuheit über eine Strichcode-Leser. Dieser erkennt den, auf den Probenträgern aufgeklebte Code und identifiziert auf Grund dessen die Probe, stellt die chromatographischen Bedingungen ein, bestimmt die Anzahl der Probenläufe und erstellt das komplette Analysenprotokoll.



Das HPLC-System kann in Verbindung mit dem Integrator SP4100 in Basic programmiert werden.

Der SP8100 ist nicht teuer. Eignet sich bestens für Standardanalysen und ist auch für die Methodenausarbeitung angelegt. Zuverlässigkeit, einfache Bedienung und Selbstdiagnostik zeichnen für dieses Gerät.

Halle 27, Stand 361 Leserdienst 167

Sonnenschutz- und Blendschutz-Folien für Fenster

Durch grossflächige Fenster gelangt viel Licht in die Räume. Aber nicht nur Licht sondern auch viel Hitze. Da wird im Hochsommer das Büro oder Werkhalle dann plötzlich zur Sauna. Und das vielfach trotz teurer Klimaanlage.

Herkömmliche Sonnenschutz-Vorrichtungen vermögen auch nicht immer zu befriedigen. Sei es wegen der aufwendigen Bedienung, teuren Installationen oder wegen der kostspieligen Unterhaltsarbeiten. Ausserdem verdunkeln die meisten dieser



Systeme die Räume stark. Und gerade das wollen wir nicht. Wir brauchen ja das Licht zum Arbeiten.

Deshalb werden heute die Fensterflächen mit Riso-Stop Sonnenschutz-Folien beschichtet. Diese reflektieren die Hitzeinstrahlung bis 90%. Trotz der grossen Wirkung lassen sie genügend Licht in die Räume. Die Beschichtung ist bei Tag, von innen nach aussen völlig durchsichtig. Sie wird deshalb von den meisten Leuten überhaupt nicht bemerkt.

Ein zusätzlicher Vorteil: Riso-Stop reduziert die Blendung. Das ist besonders wichtig für EDV-Räume oder Arbeitsplätze in Fensternähe.

Sonnenschutz-Folien eignen sich für die nachträgliche Beschichtung von bestehenden Fenstergläsern. Meistens wird Riso-Stop auf der Innenseite der Scheiben angebracht. Für Isoliergläser und andere Spezialgläser stehen absolut wetterfeste Folien zur Verfügung. Diese Spezialfolien haben sich in langjähriger Praxis hervorragend bewährt. Für Neubauten sind Isoliergläser mit Riso-Stop Sonnenschutz-Folien lieferbar.

Um die gesteigerte Qualität zu sichern, werden alle Materialien im internen Testlabor überprüft. Darum haftet auf allen Folien eine Garantie nach SIA.

Dank dem grössten Lieferprogramm in Europa sind die kompliziertesten Hitz- und Blendprobleme zu lösen. Verlangen Sie umgehend ausführliche Informationen.

Leserdienst 169

Selbstregulierende Chemelex-Heizbänder

Chemelex ist ein sich selbstregulierendes und begrenzendes Heizband, welches gänzlich ohne Temperaturüberwachung installiert werden kann. Ein Überheizen oder Durchbrennen des Heizbandes ist ausgeschlossen, sogar wenn es mit sich selbst überlappt bzw. überkreuzt verlegt wird (z.B. an Armaturen).

Die beiden parallelen Stromzuführungen aus Kupferlitze ermöglichen ein beliebiges Ablängen des Heizbandes auf der Baustelle (keine kalten Enden mehr). Damit wird die Projektierung von Begleitheizsystemen erheblich vereinfacht und die Montage beschleunigt.

Einsatzgebiete:

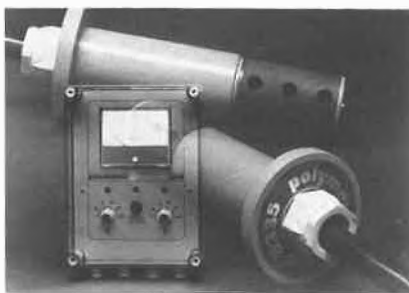
- Frostschutz
- Verhindern von Kondenswasserbildung
- Aufrechterhalten von Prozesstemperaturen usw.

Leserdienst 170

Leitfähigkeitsgeber mit Konstante $k = 0,01 \text{ cm}^{-1}$

Die industrielle Leitfähigkeitsmessung findet ihre meistverbreitete Anwendung in der Qualitätsüberwachung der Reinstwässer von Dampfkesselkreisläufen. Sowohl das Speisewasser aus den Ionenaustauschanla-

gen als auch die Kondensate müssen dauernd kontrolliert werden und verlangen nach robusten und zuverlässigen Messgeräten.

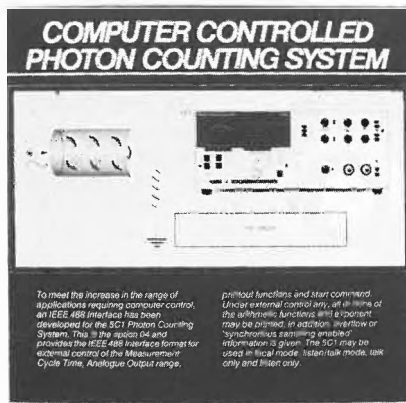


Für diese spezifische Anwendung hat Polymetron einen neuen Leitfähigkeitsmessgeber mit der Konstante $k = 0,01 \text{ cm}^{-1}$ entwickelt, Typ 8335. Dieser ergänzt das bestehende, bewährte Programm vorteilhaft dank seiner einfachen und kostensparenden Konstruktion. Der Geber besteht aus PVC und die Elektroden aus spez. Kohle. Serienmässig mit automatischer Temperaturkompensation ausgerüstet, passt diese neue Sonde zu sämtlichen Modellen von Polymetron - Leitfähigkeitsmessgeräten. Ihr niedriger Preis kommt allerdings dann am besten zur Geltung, wenn sie mit den Überwachungsgeräten der Serie 8244-46 eingesetzt wird. Diese Geräte ihrerseits sind äusserst wirtschaftlich, da sie den individuellen Bedürfnissen jedes Bedarfsfalles spezifisch angepasst werden.

Leserdienst 171

Computergesteuertes Photonenzähl-system

Um der wachsenden Anzahl Anwendungen zu begegnen, die ein computergesteuertes System erfordern, hat EG & G Brookdeal ein IEEE 488 Interface zum 5 CI Photon Counting System entwickelt. (Option 04) Sie bietet das IEEE 488 Format zur externen Steuerung des Messzyklus-Intervalls, des analogen Ausgangsbereichs, der Datenausgabe Funktion und des Startbefehls. Unter Kontrolle eines externen Rechners



To meet the increase in the range of applications requiring computer control, an IEEE 488 interface has been developed for the 5 CI Photon Counting System. This in the option 04 and provides the IEEE 488 interface format for external control of the Measurement Cycle Time, Analog Output range, preflow functions and start command. Linear external control only, all items of the software functions and options may be printed. In addition, overflow or synchronous sampling method information is given. The 5 CI may be used in local mode, listen/talk mode, talk only and listen only.

EG & G BROOKDEAL

können alle oder keine der arithmetischen Funktionen und die Exponenten ausgedruckt werden. Zusätzlich werden die Signale «overflow» und «Synchronous sampling enabled» angegeben. Das 5 CI kann im «local, listen/talk, talk only» und im «listen only» Modus betrieben werden.

Leserdienst 172

Mobiles Messgerät zur Erschütterungsbeurteilung

Mit dem Schwingungsmessgerät SMU 31 können Erschütterungen im Bauwesen nach DIN 4150 und z.B. mechanische Schwingungen an Maschinen gemessen werden. Das Gerät erfüllt die in DIN 45666 und die vom Normenausschuss Akustik und Schwingungstechnik (FANAK) in DIN 45669 festgelegten Anforderungen an Schwingstärkemessgeräte. Das SMU 31 wird bevorzugt mobil eingesetzt. Die Spannungsversorgung erfolgt durch Bleiakkulatoren, ist aber auch über ein Netzgerät möglich.



Das Bild zeigt das Schwingungsmessgerät SMU 31 im mobilen Einsatz.

Durch die hohe Empfindlichkeit des Geräts wird schon bei einem Schwingweg von $1 \mu\text{m}$, einer Schwinggeschwindigkeit von $0,1 \text{ mm/s}$ oder einer Schwingbeschleunigung von $0,1 \text{ m/s}^2$ Vollausschlag erreicht. Maximal messbar sind 5 mm , 500 mm/s und 500 m/s^2 . Der Messfrequenzbereich beträgt 1 Hz bis 1000 Hz . Das SMU 31 ist nicht nur zum Messen, sondern auch zum Auswerten und Analysieren von Schwingungen geeignet. Durch einen in 110 Stufen einstellbaren Bandpass lassen sich Frequenzanalysen durchführen. Wahlweise können Spitzen- oder echte Effektivwerte («True RMS») angezeigt sowie Maximalwerte des Effektivwerts gespeichert werden. Übersteuerungen werden optisch angezeigt.

Bei vertikaler, horizontaler oder beliebiger Messrichtung dazwischen kann der Schwingungsaufnehmer aufgesetzt, angeschraubt, angeklebt oder von Hand angedrückt werden.

Leserdienst 173

Berichte, Informationen

Umweltprobleme auf dem Lande

Pestizide (Schädlingsbekämpfungsmittel usw.) und andere chemische Verbindungen stellen für die Umwelt bei ihrer direkten Verwendung oder als Abfall oftmals eine ernsthafte Gefährdung dar. Das Bundesamt für Umweltschutz hat deshalb zusammen mit den Bundesämtern für Landwirtschaft und Gesundheitswesen das Merkblatt «Umweltprobleme auf dem Lande» geschaffen, das Antworten auf Fragen des Umweltschutzes in der Landwirtschaft, in Familiengärten aber auch beispielsweise im Strassenunterhaltungsdienst zu geben versucht.

Das neue, vom Karikaturisten Peter Hürzeler gestaltete und illustrierte Merkblatt liegt in deutscher, französischer, italienischer und rätoromanischer (Ladinisch und Surselvisch) vor und wird von der Eidgenössischen Drucksachen- und Materialzentrale in Bern nicht nur allen Interessenten gratis abgegeben, sondern erstmals allen Hauptadressaten, d.h. sämtlichen rund 120000 landwirtschaftlichen Haushaltungen in der Schweiz direkt zugestellt. Direkt bedient werden auch alle beteiligten kantonalen Behörden sowie die Hersteller und Importeure von Schädlingsbekämpfungsmitteln.

Mit dieser Informationskampagne erhoffen sich die beteiligten Bundesämter besonders Missbräuche bei der Anwendung von Pestiziden vermeiden zu helfen. Die Empfehlungen für diesen Problembereich stützen sich auf die vier folgenden Grundsätze:

- Grundsätzlich soll man Pestizide nur einsetzen, wenn kein unbedenklicheres Verfahren (z.B. integrierte oder biologische Schädlingsbekämpfung) zum Ziel führt.
- Die Dosierung von Pestiziden und ähnlichen Stoffen muss sehr genau nach der Gebrauchsanweisung auf den Packungen bemessen werden.
- Unvermeidliche Brühereste sind so zu beseitigen, dass die Umwelt nicht geschädigt wird.
- Die Einteilung dieser Mittel in Giftklassen nimmt in erster Linie bezug auf den Schutz des Menschen. Die Giftklassen sind leider kein direkter Gradmesser für die Schädlichkeit eines Stoffes für Tiere, Pflanzen und den Boden.

So sollten beispielsweise Brühereste von Pflanzenschutz- oder Unkrautvertilgungsmitteln weder an Wald-, Wiesen- oder Wegrändern versprüht noch in Abwasserleitungen, Drainagen usw. geleert werden. Vielmehr sollten die Brühereste entweder mit einem Bindemittel (z.B. Sägemehl) aufgesaugt und der Kehrrichtabfuhr übergeben, oder kleine Restmengen stark mit Wasser verdünnt auf dem Miststock versprüht werden.

Neben den Empfehlungen und Hinweisen für die Anwendung und Beseitigung von

Pestiziden, widmet sich das Merkblatt in drei weiteren Kapiteln auch der Beseitigung von Altöl und anderen wassergefährdenden Flüssigkeiten, von Tierkörpern und von Sperrgutabfällen. «Umweltprobleme auf dem Lande» ersetzt ein Merkblatt von 1972 über den Schutz des Wassers vor Schädlingsbekämpfungsmitteln, möchte aber darüber hinausgehend ein Leitfadensein, wie Umweltbeeinträchtigungen im ländlichen Raume vermieden werden können.

Bezugsadresse für den kostenlosen Bezug: *Eidgenössische Drucksachen- und Materialzentrale, 3000 Bern*

«Umweltprobleme auf dem Lande», Form. Nr. 319.400 (je nach Sprachgebiet zusätzlich mit dem Kennbuchstaben d, f, i, surselv. oder ladin. versehen). *BfU*

Chemiker entwickeln immer umweltfreundlichere Waschmittel

Anlässlich der Jahrestagung der Fachgruppe «Waschmittelchemie» der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) in Trier diskutierten etwa 200 Experten aus Forschung und Industrie vom 4. bis 6. Mai die neuesten Entwicklungen auf dem die Allgemeinheit sicherlich stark interessierenden Gebiet der Waschmittel und des Waschens. Einer der Schwerpunkte waren dabei die Umweltaspekte.

Seit die Waschmittel Ende der fünfziger Jahre durch Schaumbildung auf manchen Flüssen die Aufmerksamkeit der Öffentlichkeit erregten, spielt die Prüfung der Umweltverträglichkeit der Waschmittelinhaltsstoffe eine ebenso wichtige Rolle bei der Produktentwicklung wie z.B. die Verbesserung der Waschleistung.

Die Umstellung auf biologisch abbaubare Waschrohstoffe (Tenside) Anfang der sechziger Jahre hat den Waschmittelschaum von den Flüssen verschwinden lassen. Regelmässige Untersuchungen am Rhein und seinen Nebenflüssen über mehr als 20 Jahre haben gezeigt, dass die Tensidkonzentration im Flusswasser trotz gestiegenem Verbrauch ständig gesunken ist. Heute machen Tenside im Rhein bei Düsseldorf nur noch ein halbes Prozent der gelösten organischen Stoffe aus.

Da am 1. Oktober 1981 die erste Stufe der Phosphathöchstmengenverordnung in Kraft tritt, stehen jetzt Phosphatersatzstoffe im Vordergrund des Interesses. Phosphate sind zusammen mit den Tensiden die für die Reinigungswirkung wichtigsten Waschmittelbestandteile. Phosphatersatzstoffe sollen möglichst weitgehend die Funktionen der Phosphate in den Waschmitteln übernehmen, ohne jedoch die gewässerdüngende Wirkung der Phosphate oder andere für die Gewässer nachteilige Eigenschaften zu haben.

Die Phosphathöchstmengenverordnung

stützt sich auf den Phosphatersatzstoff Zeolith A, der sich in umfangreichen Tests als ökologisch und toxikologisch unbedenklich erwiesen hat. Zeolith A kann jedoch nur eine der vielfältigen Funktionen der Phosphate in Waschmitteln übernehmen, nämlich die Wasserenthärtung. Deswegen ist mit Zeolith A auch nur ein teilweiser Ersatz der Phosphate möglich.

Als eine weitere Alternative steht NTA (Nitrilotriacetat) zur Diskussion, das zu den waschtechnisch besten Phosphatersatzstoffen gehört, die bisher gefunden wurden. Obwohl NTA im Sommer 1980 von der amerikanischen Umweltbehörde EPA für die Verwendung in Waschmitteln freigegeben wurde und obwohl es inzwischen einer der am gründlichsten geprüften chemischen Stoffe ist, hat der Vorstand des Industrieverbandes Körperpflege- und Waschmittel kürzlich den Mitgliedsfirmen dennoch empfohlen, vorerst bis Mitte 1983 auf die Verwendung von NTA in Wasch- und Reinigungsmitteln zu verzichten. In Zusammenarbeit mit den Gewässer-, Abwasser- und Trinkwasserfachleuten wollen die Experten der Waschmittelchemie nämlich erst einige ökologische Fragen gezielt im Hinblick auf die besonderen Verhältnisse in Deutschland prüfen. Im Vordergrund steht dabei die Frage, ob ein Einsatz von NTA in deutschen Waschmitteln Auswirkungen auf die Trinkwasserqualität, die Trinkwassergewinnung aus Oberflächengewässern und die Abwasserreinigung haben könnte. Bei den experimentellen Untersuchungen werden modernste analytische Methoden eingesetzt, die es erlauben, noch geringste Spuren von NTA in Abwässern, Oberflächengewässern und Trinkwasser zu bestimmen. *GDCh*

75 Jahre Qualitätskontrolle bei Hoechst

Die Geschichte der Pharma-Qualitätskontrolle in Hoechst begann im Jahre 1905 mit der Veröffentlichung der «Prüfungsverfahren für die pharmazeutischen Produkte der Farbwerke» durch Dr. Adolf Kircher. Im Laufe der 75 Jahre ist aus einem «fast unzureichenden Arbeitsplatz» in den wissenschaftlichen Laboratorien eine grosse Abteilung mit 253 Mitarbeitern geworden. Ihr gehören 31 Apotheker, Biologen, Chemiker und Mediziner an.

Allein die Gruppe Mikrobiologie hat 50414 Untersuchungen auf Sterilität, Keimzahl und Aktivität und Antibiotika durchgeführt. Das entspricht etwa 250 Präparaten am Tage. Noch gewaltiger sind die Zahlen bei der Gruppe Biologie. Sie bestimmte in 84139 Einzeluntersuchungen nicht nur die Wertigkeit von Hormonpräparaten wie den Insulinen, sondern vor allem auch die Pyrogenität, bzw. die Pyrogenfreiheit aller Injektionspräparate. Rund 6000 Einzelmuster wurden auf ihre Haltbarkeit geprüft.

Forschung, Wissenschaft

Requirements of New Polymeric Materials for Heavy Service Conditions

D. W. Van Krevelen **

Arnhem, The Netherlands

Abstract

The concept "property" is discussed in the light of the service conditions of the material. The presently existing polymeric materials are reviewed as regards their rigidity, strength, thermo-stability and resistance against chemical deterioration. Homo-polymers can fulfill the requirements for extreme service conditions only partly, viz in the form of fibers, films and elastomeric tubes, but not as all round engineering materials. For the last mentioned category a special balance of properties is required: light weight in combination with very good mechanical, thermal and environmental properties *in all directions*. Composite systems provide a satisfying solution *provided* that the adhesion between matrix and reinforcement is very good. New methods of fabrication and application will have to be worked out assuring economical use in competition with other engineering materials, e. g. metals and their alloys.

Introduction

The developments of Technology and Engineering—notably in the fields of micro-electronics and space research—need materials to satisfy extravagant demands; this in order to meet extreme and quite unusual service conditions [1].

Requirements on new materials can be expressed in two ways: qualitatively by means of observable trends, quantitatively by means of definable target values of certain properties. In this lecture I shall do both. Before dealing, however, with the requirement of future developments of property combinations, we first of all have to deal with the concept "property" itself.

In my book "Properties of Polymers" [2] I discussed at some length the broad significance of the concept property. This can be clarified if we follow the material on its way, from the unformed material to the final articles made from it.

In the unformed material most of the properties are *intrinsic* or structure-based. In a later stage we become especially interested in the *processing* properties of the material, since they determine its usability and its processing economy. Finally the properties of the

material within the end product become the most important because they determine the appearance, the performance and the endurance of the final *article*.

These different classes of properties are interconnected of course. Processing properties are a natural consequence of the interplay of intrinsic properties and processing conditions. Article properties are a consequence of combinations of intrinsic properties and "added" properties, i. e. properties created during processing.

Intrinsic properties

The intrinsic properties are *structure-based*. They can be measured with a high degree of accuracy and reproducibility in the laboratory. Many intrinsic properties can be estimated from *additive molar functions* which are summations of atomic or group contributions per structural unit in the polymer. Table I shows a survey of 18 additive functions by means of which 18 different properties of polymers can be estimated from the chemical constitution of the polymeric structural unit.

Some of the intrinsic properties can be combined to dimensionless ratios or *dimensionless material constants*. I mention a few of them.

a. The ratio T_g/T_m , an indicator of the irregularity of structure of the polymeric unit. It goes from 0.4 for the highly regular poly-methylene to about 0.9 for very irregular, more complicated, units. The average value is about $\frac{2}{3}$. This dimensionless quantity has a tremendous influence on several phenomena in the polymeric behaviour, e. g. the rate of crystallization of polymers [3] (see Fig. 1). For good engineering materials this ratio must be on the low side.

b. The ratio ρ_c/ρ_a , the ratio of the densities of the completely crystalline to the completely amorphous state of the polymer. Its value goes from 1.25 for very regular, simple polymeric units to 1.05 for more irregular units. This ratio is closely related to T_g/T_m ; it may be expressed by the formula:

$$\rho_a/\rho_c \approx \frac{2}{3} + \frac{1}{3} T_g/T_m$$

c. The ratio ν , lateral contraction to axial strain at elongation. It is called *Poisson ratio* and is a measure of the liquidlikeness of a material. Very rigid materials have

* Main Lecture at the 7th International Macromolecular Symposium at Interlaken, May 21–22, 1981.

** Private address: Prof. Dr. D. W. van Krevelen, Bakenbergse Weg 85, 6814 MD Arnhem, The Netherlands.

Table 1:
Additive Molar
Functions

TYPE	Additive function	Symbol	Formula	Derived from, and useful for estimation of :
I	Molar weight	M	ΣA	atomic weight (<i>A</i>)
II	Molar volume	V	$M_v = \frac{M}{\rho}$	specific volume (<i>v</i>) density (ρ)
	Molar heat capacity	C_p	M <i>c_p</i>	specific heat (<i>c_p</i>).
	Molar entropy of fusion	ΔS_m	M Δs_m	specific entropy of fusion (Δs_m)
	Molar cohesive energy	E_{coh}	$\Delta H_{vap} - RT = V e_{coh} = V \delta^2$	cohesive energy density (<i>e_{coh}</i>) solubility parameter (δ)
	Molar magnetic susceptibility	X	M <i>X</i>	diamagnetic susceptibility (<i>X</i>)
	Molar free enthalpy of formation	ΔG_f°	$\Delta(\Delta G_f^\circ) = RT \ln K_{eq}$	equilibrium constant (<i>K_{eq}</i>)
III	Molar refraction	R_{LL}	$\frac{M}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$	refractive index (<i>n</i>)
	do.	R_{GD}	$\frac{M}{\rho}(n - 1)$	do.
	Molar dielectric polarisation	P	$\frac{M}{\rho} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$	dielectric constant (ϵ)
	Molar sound velocity function (Rao function)	U	$\frac{M}{\rho} \left(u_{long} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{1 + \nu}{3(1 - \nu)} \right)^{\frac{1}{6}}$	longitudinal sound velocity (<i>u_{long}</i>) Poisson modulus (ν)
IV	Molar thermal expansion	E	$M e = \frac{M}{\rho} \alpha$	thermal expansivity (<i>e</i>) coefficient of thermal expansion (α)
	Molar glass transition function	Y_g	M <i>T_g</i>	glass transition temperature (<i>T_g</i>)
	Molar melt transition function	Y_m	M <i>T_m</i>	crystalline melting temperature (<i>T_m</i>)
	Molar attraction function	F	$\left(\frac{M}{\rho} E_{coh} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{M}{\rho} \delta$	solubility parameter (δ)
	Molar parachor	P_s	$\frac{M}{\rho} \gamma^{\frac{1}{4}}$	surface tension (γ)
	Molar intrinsic viscosity function	K	$M K_{\theta}^{\frac{1}{2}} = M \left(\frac{[\eta]_{\theta}}{M^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{1}{2}}$	intrinsic viscosity ($[\eta]$) average molecular weight (\bar{M})
	Molar refractive index (Vogel function)	R_v	M <i>n</i>	refractive index (<i>n</i>)
	Molar viscosity-temperature function	H_η	M $E_{\eta}^{\frac{1}{3}}(\infty)$	activation energy of viscous flow at high temp. ($E_{\eta}(\infty)$)
Molar char formation tendency function	CFT	$M \frac{CR}{1200}$	char residu (<i>CR</i>) in wt-percentage) on pyrolysis	

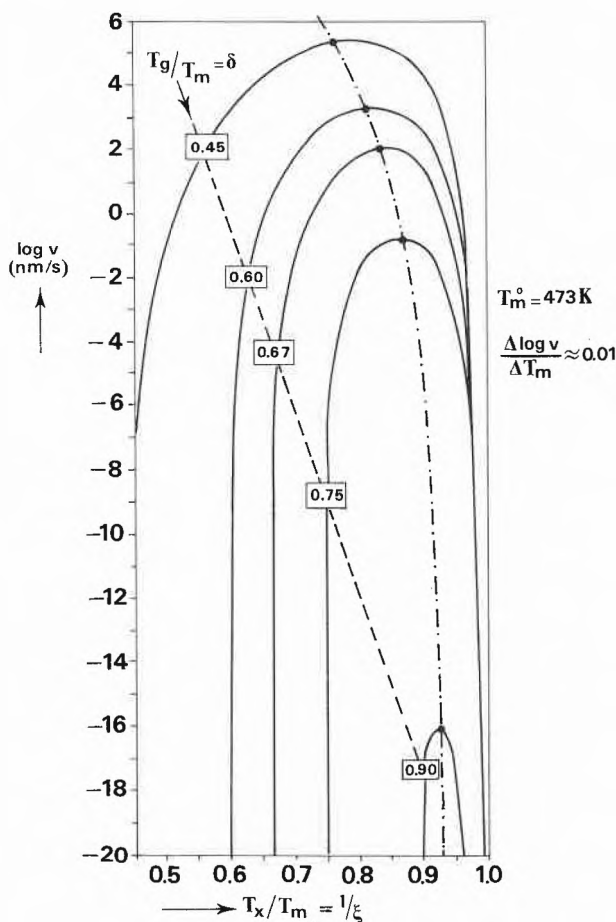


Fig. 1: Master Graph for the growth rate of spherulitic polymeric crystals (v = linear growth rate; T_x = crystallisation temperature)

values of 0.15, whereas rubbers approach 0.5, the value of liquids. The Poisson ratio is also an indicator to estimate the maximum elongation (to failure) of the material (see Fig. 13.20 in [2]).

d. The dielectric constant ϵ , which goes from 2 to > 10 for polymers. It is also a global indicator of the electrical resistivity of the material (see Fig. 11.4 in [2]).

e. M_w/M_n , the ratio weight average to number average molecular weight ($= Q$). This is an indicator of the molecular weight distribution. It has a very large influence on the viscous behaviour of the polymeric melt at high shear stress and shear rate [4]. Its value goes from 1 for polymers with an ideally uniform molecular distribution (difficult to process) to values of about 30 for polymers with a very wide spread in MW-distribution (also difficult to process in the melt). In the practice of processing, values between 2 and 5 are appreciated.

Processing Properties

Sometimes it is possible to formulate the processing properties in the form of dimensionless groups, in which on the one side the relevant intrinsic properties and on the other side characteristic dimensions and times of the

apparatus are represented. Empirical relationships between dimensionless groups have a much wider validity than those between single physical properties. Some examples:

The combination

$$\left(\frac{\rho \cdot \Delta H}{\lambda \eta}\right) \cdot \left(\frac{\Delta P \cdot d^2}{\Delta T}\right)$$

gives a good indication of the processability of a polymer melt in an extruder*).

Another important dimensionless group is the following:

$$\left(\frac{\gamma \cos \theta}{\eta}\right) \cdot \left(\frac{t}{L}\right)$$

which is an indicator of local wetting of a surface by a melt during impregnation*).

If a deeper insight in the phenomena is lacking, one is forced to use purely empirical diagrams with a very restricted validity. Examples are moulding area and mouldability diagrams of one defined polymer on one defined moulding machine (see [5] and [2]).

Article properties

This category of properties is the most difficult for objective evaluation since in most cases the physical back-

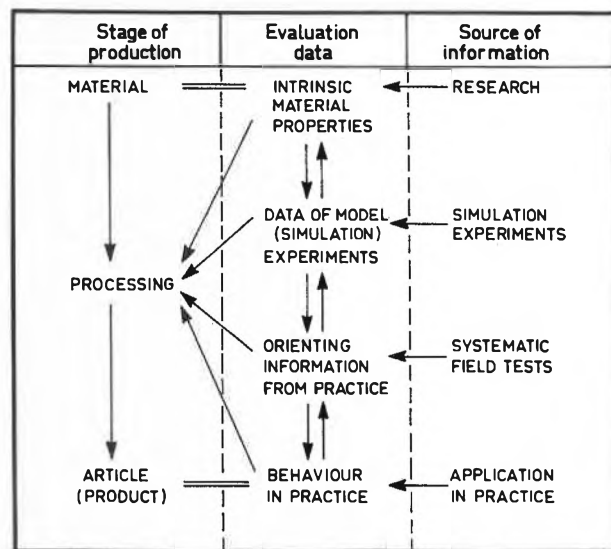


Fig. 2: Basic scheme of application research

*) In these equations the symbols have the following meaning:

- ρ = density
- ΔH = heat of fusion
- λ = heat conductivity
- η = viscosity
- ΔP = driving pressure
- d = characteristic diameter
- ΔT = temperature difference
- γ = surface tension
- θ = wetting angle
- t = characteristic time
- L = characteristic length

ground is complex or even completely obscure. Examples are: wear, fatigue, surface deterioration, warpage, etc. In these cases systematic simulation experiments or field tests are the only means to get the problem under control (e. g. by systematic variation of material composition and processing conditions) (see Fig. 2). Sometimes a "factor X" can be defined for comparative judgment of the product in simulation tests (see Table 2) [5].

Table 2: Use (product or article) properties
Dimensional stability and resistance to a factor κ are the criteria by which a product (article) is judged in practice. The factor κ may represent a variety of influences, for most of which a testing method is available.

Factor κ	Criterion in simulation experiment
max. service temperature	softening point, heat distortion temperature
force at low rate of loading	tensile strength
force at high rate of loading	impact strength
force at prolonged static loading	strength durability
force at prolonged fluctuating load	fatigue resistance
aging by physical effects (recrystallization, volume shrinkage, relaxation shrinkage)	strength loss as a function of time
aging by chemical attack (stress corrosion, oxidation, hydrolysis)	strength loss as a function of time

Trends

After this general introduction I come to the trends which can be distinguished in the development of polymeric materials.

The demands of *all* categories of polymeric materials (engineering plastics, elastomers, films and membranes, fibers for reinforcements) have the following trends in common:

1. Extreme strength—in combination with
2. Sufficient toughness
3. Fatigue resistance (against periodic deformations)
4. Conservation of properties at elevated temperatures
5. Resistance against radiation and oxygen
6. Resistance against moisture, oils and chemicals
7. Flame resistance
8. Low density (high specific volume)
9. Uniformity (possibly in all directions)
10. Acceptable processability

The four different categories of polymeric materials also have their specific requirements:

Engineering plastics: high rigidity

Elastomers: conservation of rubber elasticity at very low temperatures

Films and membranes: thinness and absence of pinholes
Reinforcing fibres: very high moduli

Sometimes the requirements go parallel. For instance: in order to improve the rigidity and strength one may introduce aromatic ring structures; this also lowers the H/C-ratio which again improves the flame resistance [2]. Another example: elevation of T_g and of the crystallinity x_c work in the same direction, viz. improvement of the ultimate end-use temperature. The ultimate end-use temperature as a function of T_g and x_c meets the following correlation [2]:

$$T_{u.e.u.} \approx a T_g \left[1 + x_c \cdot \frac{T_m - T_g}{T_g} \right] \sim a T_g (1 + 1/2 x_c)$$

where $a = 0.96$ for 200 hours
 $a = 0.91$ for 1000 days

A third example: in order to improve the mechanical properties at high temperatures the value of T_g must be high since—as we have seen—the end-use temperature is determined by it. There is also a very evident relationship between T_g and the modulus of elasticity E .

An approximation for amorphous materials in general is:

$$E \approx 2.5 \times 10^4 \cdot T_g^2 \quad (E \text{ in N/m}^2)$$

For crystalline polymers which are drawn in fiber-form

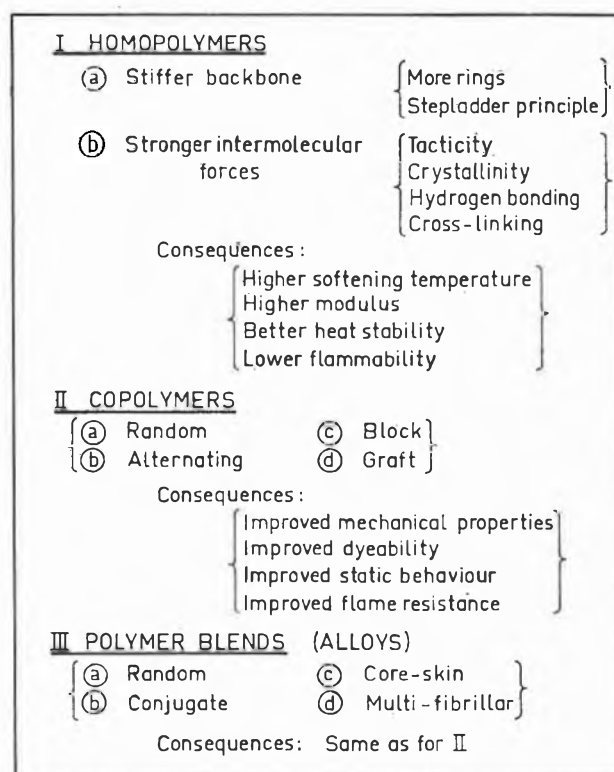


Fig. 3: Trends in Polymer Build-up

the value can be shifted to the 8-fold, depending on the crystallinity.

Sometimes, however, one requirement is contradictory to the other. A very high strength can hardly be combined with uniformity in all directions. A very high stiffness can hardly be combined with a low density. Good properties at high temperatures can hardly be combined with easy processability.

In cases of such "intrinsic contradictions" there is but one solution: *composite materials*, since this introduces new degrees of freedom. It is a matter of course that these composites have to be made out of:

a. very strong *matrix polymers*

b. very strong *reinforcing fibers*

whereas, in order to unite these two to a uniform entity, one must use

c. a very good adhering agent between *a* and *b*.

By using composite materials it is possible to improve the mechanical properties of the matrix polymer by a factor of nearly ten.

Fig. 3 shows the trends in polymer build-up during the last 20 years. In homo-polymers the three possibilities for stiffening are: stiffer backbones, stonger intermolecular forces and cross-linking. The stiff backbone elements may be present in the monomers or they may be formed by intramolecular cyclisation.

New commercial and experimental materials.

The final part of my paper will be a short survey of some new materials, partly commercial, partly still in the experimental stage. I had to make a choice and shall restrict myself to three subjects:

1. New thermoresistant engineering plastics, poly-imides in particular.
2. New developments in fluoro-polymers.
3. New fibers for reinforcement.

	NOMEX®
	KEVLAR®
	KAPTON®
	KERMEL®
	PYRRONE
	"BLACK ORLON"
	GRAPHITE

Fig. 4: Some thermo-resistant Polymer Classes

1. New thermo-resistant engineering plastics

Fig. 4 gives a short survey of the trends in thermo-resistant polymers; the majority of them came on the market during the last 15 years.

Table 3: New Developments in Poly-imides.

Polymeric Materials	Method of Fabrication	distortion temperature
1. Original Poly-imide (untractable) 	a. curing by cyclisation of soluble precursor (usually to film) b. curing by powder metallurgy techniques (under high temperature and pressure) applied to (pre-)polymer	360°C
2. Crosslinked modified Poly-imides (untractable) 	crosslinking by addition polymerisation via melt-processable acetylene-capped precursors	at thermal decomposition temperature

As an interesting example for some more details I choose the developments in poly-imides [6].

The most notable representative in the class of poly-imides is the poly-pyromellitic imide, better known under its trade name Kapton® (formerly under its experimental trade name H-film). This polymer has an extremely high heat distortion temperature, viz. 360 °C. It is completely untractable, however. In order to convert this polymer to a usable shape two methods are available (see Table 3). In the first and original one a soluble (less ring-condensed) "pre-polymer" is formed into film shape which is then converted, thermally and chemically (by intramolecular cyclisation) into the poly-imide. The second method is an analogue to powder metallurgy. Under high temperature and pressure a powder of the pre-polymer is sintered in a mould into the final shape; during the sintering imide formation and cross-linking occur.

Very interesting is a new type of modified, cross-linked, poly-imide (see Table 3, lower part). Precursors are made containing acetylene groups, and having low enough molecular weights to be melt-processed. By addition-polymerization via the acetylene groups longer chains and cross-links are formed in situ (i. e. in the final shape and without evolution of gas). Also these modified cross-linked polyimides are extremely thermo-resistant.

2. New developments in fluoro-polymers [6]

The first perfluorinated polymer was poly-tetrafluoroethylene, PTFE, generally known under its trade name Teflon®. This polymer had a combination of properties that were unavailable in other materials: unique chemical resistance, unique thermal stability and unique low friction characteristics. It also had, however, a number of less attractive properties: due to an extremely high molecular weight it is very difficult to fabricate in complex shapes; it cannot be used under high loads, because of the ease with which the crystals deform and slip; also its surface hardness is low.

Starting from PTFE the developments of fluoro-polymers have gone into two directions: one into engineering plastics which are more easily processable, the other to fluorinated elastomers. Nearly all this work has been done in the laboratories of the Du Pont company. First the new developments in fluorinated engineering plastics. To make PTFE more processable, co-polymerization had to be applied. By well-chosen copolymerization one has succeeded in keeping the maximum use-temperature higher than 200 °C. A new experimental type is a copolymer of vinylidene fluoride (VDF) and hexafluoroisobutene. The co-polymer obtained has a maximum use-temperature of about 280 °C, and has a high surface hardness and good abrasion resistance.

The other trend is in the direction of chemical resistant elastomers with a broad range of use-temperatures.

Co-polymers of TFE or VDF give good use-temperatures at the high side, whereas fluorinated silicones and poly-phosphazines give very attractive possibilities in the low temperature region.

An experimental polymer hexa-fluoro-propylene oxide, which promises a good conservation of properties at both high and low temperatures is still in exploration. At present the molecular weight is still too low and the cross-linking provides difficulties.

Taken together the development of fluorinated polymers is one of the most impressive ones in polymer chemistry.

3. Fibers for reinforcements

Spectacular developments have taken place in the field of reinforcement fibers for composite materials.

One of the biggest applications is in automotive tyres. Side by side with the improvements of the already classic materials (rayon, nylon, polyester and steel) we have seen the development of aramids (fully aromatic polyamides) and of special glass types. The other big field is reinforced engineering plastics. Next to the conventional glass fiber we have the E- and S-fiber and yarn, the high-modulus

Table 4: Fibers for Reinforcement

Materials	ρ kg/m ³	E G Pa	σ_{br} G Pa	E/ρ N/tex	σ_{br}/ρ N/tex
cellulose	1500	25	0.75	17	0.5
nylon	1140	5	0.85	4.5	0.75
p-(ethylene-terephthalate)	1380	22	1.0	16	0.75
p-(p-phenylene-terephthalamide) (aramid)	1450	100	3.6	70	2.5
E-glass	2500	60	2.0	24	0.8
S-glass	2500	75	4.0	30	1.6
steel	7800	200	3.8	25	0.5
H M carbon	1850	325	2.0	175	1.1
H T carbon	1700	210	2.7	125	1.6
Al ₂ O ₃ (exp.)	3970	350	2.4	90	0.6
BN (exp.)	2250	280	2.0	125	0.9
B ₄ C (exp.)	2520	550	3.0	220	1.2

Table 5: Typical properties of fiber-reinforced composites (fiber content 65 w-%)

Material	ρ kg/m ³	E G Pa	σ_{br} G Pa	E/ρ $\times 10^3$	σ_{br}/ρ $\times 10^3$
Aramid / Epoxy	1400	62	1.24	44.5	0.89
E-glass / Epoxy	2100	35	1.10	17	0.52
S-glass / Epoxy	2100	48	1.66	23	0.79
HT-carbon / Epoxy	1560	124	1.38	80	0.66
HM-carbon / Epoxy	1660	180	1.10	108	0.65
Steel	7800	200	1.38	25.5	0.18
Aluminium	2700	70	0.56	26	0.21

Meaning of symbols:

ρ density
 E Young modulus
 σ_{br} breaking strength

aramid and the different types of carbon yarns; even completely inorganic fibers such as alumina and boron compounds are under way.

Table 4 gives a survey of the most important properties of these fibers. It is clear that aramids already meet a number of demands which were considered unattainable some fifteen years ago.

Table 5 shows some properties of fiber-reinforced composites containing 35 % epoxy-resin and 65 % of fiber (in filament form) in comparison with the conventional construction materials steel and aluminium. Whereas in absolute modulus and tensile strength steel still belongs to the leaders, this is not the case in specific strength (i. e. per unit weight of material). Here the composites exceed steel as well as aluminium by far.

Final remarks and conclusions

Overseeing the developments of new polymeric materials in the last fifteen years we may state that in a number of properties the "ceiling of the possible" is almost reached. So for instance in rigidity and strength of the polymeric fibers (aramids!) and in chemical and thermal resistance of the fluoro-polymers. For the future the challenge will

remain: to find a still more extended *balance of properties* in new materials, for extreme service conditions. In this respect composite materials are promising because they open new degrees of freedom in exploration.

References

- 1 *H.F. Mark*: Polymers for extreme service conditions, *J. Appl. Polymer Sci., Applied Polymer Symp.* 35 (1979) 13.
- 2 *D.W. van Krevelen*: Properties of Polymers; their Estimation and Correlation with chemical structure (Sec. Ed.), Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam 1976.
- 3 *D.W. van Krevelen*: Crystallinity of Polymers and the means to influence the crystallization process, *Chimia* 32 (1978) 279.
- 4 *A.K. van der Vegt*: *Transact. Plastics Inst.* 32 (1964) 165.
- 5 *D.W. van Krevelen*: Processing Polymers to Products, Proc. Intern. Congress, Amsterdam 1966, 't Raedthuys, Utrecht, 1967.
- 6 *B.C. Anderson, L.R. Bartron and J.W. Collette*: Trends in Polymer Development, *Science* 208 (1980) 807.
- 7 *P. Beardmore, J.J. Harwood, K.R. Kinsman and R.E. Robertson*: Fiber-Reinforced Composites; *Engineered Structural Materials, Science* 208 (1980) 833.

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.

Fulven-Dimere und -Trimere. Hinweis auf eine [6 + 4]-Cycloaddition von 6,6-Dimethylfulven*

Beat Uebersax** und Markus Neuenschwander***

Institut für Organische Chemie, Universität Bern, Freiestr. 3, CH-3012 Bern.

Abstract

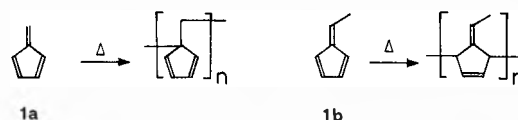
In contrast to earlier assumptions, thermal reaction of simple fulvenes **1a**, **b**, **c** at 20°C gives *Diels-Alder*-dimers **2a**, **b**, **c** in a relatively high yield. Whereas the dimers **2b** and **2c** equilibrate easily with the corresponding fulvenes at 60°C, heating of the fulvene-dimer **2a** produces an equilibrium $2a \rightleftharpoons 3a$. After heating of pure 6,6-dimethylfulvene (**1c**) for several months at 60°C, a trimeric product **6c** is isolated with a 35% yield (60% with respect to reacted **1c**). Formation of **6c** may be explained by a thermodynamically controlled [6 + 4]-cycloaddition of 2 molecules of **1c**, followed by a 1,5-H-shift as well as by *Diels-Alder*-reaction of **5c** with a third fulvene molecule.

1. Einleitung

Obwohl einfache Fulvene bei Cycloadditionen sowohl als 2 π -, 4 π - und 6 π -Komponente reagieren können, setzen sie sich mit Dienen wie Cyclopentadien oder Cyclopentadienonen [3,4] ausschliesslich im Sinne einer *Diels-Alder*-Reaktion (und meist als 2 π -Komponenten) um. In neuerer Zeit haben Houk und Mitarbeiter eingehende Untersuchungen über die Periselectivität von Fulvenen bei Cycloadditionen durchgeführt [5]. Auf Grund von Grenzorital-Betrachtungen wurden Fälle vorausgesagt, in welchen Fulvene als 6 π -Komponente reagieren sollten. Einige dieser Voraussagen sind in der Tat experimentell bestätigt worden [6,7], doch existiert bis heute kein Beispiel einer Fulven-Dimerisation im Sinne einer [6 + 4]-Cycloaddition.

Über das thermische Verhalten von einfachen Fulvenen des Typs **1a**, **b**, **c** ist bis heute wenig bekannt. 1956/58 stellten Thiec und Wiemann fest, dass sich Fulven (**1a**) [8] sowie 6-Methylfulven (**1b**) [9] beim Stehen bei Raumtemperatur innerhalb von Stunden (**1a**) bzw. Tagen (**1b**) in blassgelbe Gele umwandeln und postulierten auf Grund von IR- und UV-Spektren, dass hochpolymere Verbindungen mit unterschiedlichen Strukturelementen entstanden seien.

Dabei überraschte, daß sich zwei strukturell sehr ähnliche Fulvene in unterschiedlicher Weise (und mechanistisch wenig plausibel) umsetzen sollten. Im Rahmen von

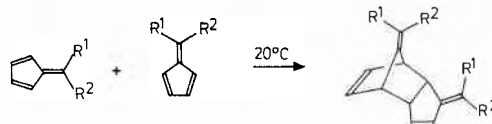


Schema 1: Strukturvorschläge für Fulven-Polymerisate nach [8, 9]

NMR-spektroskopischen Messungen der thermischen Stabilität der Fulvene **1a**, **b**, **c** stellten wir fest, dass die Vorstellungen [8,9] zu revidieren sind.

2. Dimerisation der Fulvene **1a**, **b**, **c** bei Raumtemperatur

Schema 2*:



1a : R ¹ = R ² = H	2a : 65%
b : R ¹ = H, R ² = CH ₃	b : 63%
c : R ¹ = R ² = CH ₃	c : 16%*

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Thiec und Wiemann [8,9] wandelt sich reines Fulven **1a** beim Stehen unter Argon bei 20°C innerhalb eines Tages in einen Gelpropfen um. Misst man die Umsatzgeschwindigkeit im NMR-Spektrometer (die Halbwertszeit beträgt bei 20°C 3,3 Stunden), so beobachtet man definierte Signale eines Produkts, die sehr wohl auf ein [4 + 2]-Dimeres **2a** zutreffen können**. Nach Extraktion des Gels und Aufarbeitung wird mit bis zu 65% Ausbeute ein sauerstoffempfindliches farbloses Öl isoliert, welches im Kühlschrank kristallisiert.

* Wegen sehr langer Reaktionszeit sowie leichter Retro-Diels-Alder-Reaktion kleine Ausbeute an **2c**.

** Die Gelierung des Reaktionsgemisches dürfte auf eine teilweise Umsetzung von **2a** mit weiterem Fulven im Sinne einer *Diels-Alder*-Reaktion zurückzuführen sein. Dabei entstehen Oligomere mit Leiter-Struktur.

* Eingegangen am 15. Juli 1981.

Fulvene, Fulvalene, 34. Mitt., 33. Mitt. [1].

** Teil der Dissertation [2].

*** Korrespondenzautor: Prof. Dr. M. Neuenschwander.

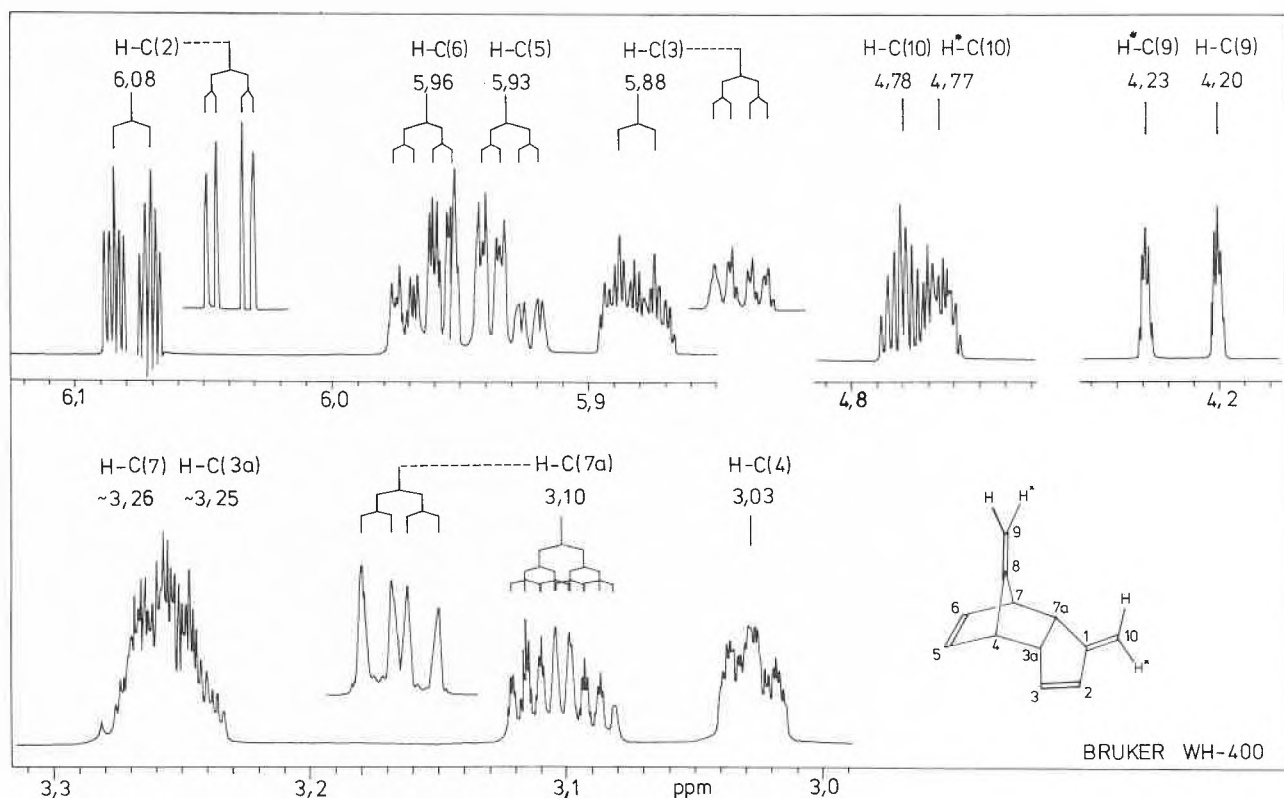


Abb. 1: ^1H -NMR-Spektrum des Fulven-Dimeren **2a** bei 400 MHz. Gedehte Absorptionsbereiche in d_6 -Aceton, restliche Bereiche leer. Eingerückt: Aufspaltung von H_2 , H_3 und H_{7a} bei Entkopplung von H_{10} und H_{10^*} .

Reines 6-Methylfulven (**1b**) setzt sich unter Licht- und O_2 -Ausschluss bei Raumtemperatur wesentlich langsamer um als **1a**: Laut ^1H -NMR-Spektrum sind bei 22°C nach einer Woche rund 50% des Fulvens umgesetzt worden, während die Aufarbeitung nach mehreren Wochen mit 63% Ausbeute zu einem farblosen Öl führt. NMR-Untersuchungen an 6,6-Dimethylfulven (**1c**) bestätigen, dass die thermische Stabilität der Fulvene in der Reihe **1a** < **1b** < **1c** deutlich zunimmt, indem die Halbwertszeit des Umsatzes von (**1c**) zwischen 6 und 10 Monaten liegen dürfte. Bei vorzeitigem Reaktionsabbruch und schonender Aufarbeitung können farblose Nadeln mit Smp. $82\text{--}83^\circ\text{C}$ isoliert werden.

3. Struktur der Fulven-Dimeren

Spektroskopische und analytische Daten lehren, dass die durch thermische Behandlung von **1a**, **b**, **c** gewonnenen Verbindungen Fulven-Dimere sind und strukturell sehr ähnlich aufgebaut sein müssen. Aus der Analyse der 100 MHz- ^1H - und 25 MHz- ^{13}C -NMR-Spektren geht hervor, dass die Dimeren *Diels-Alder*-Addukte sind, wobei die Konfiguration der Addukte vorerst noch offen bleibt.

Dass die isolierten Verbindungen *endo*-Konfiguration aufweisen*, kann einerseits aus einer eingehenden Ana-

lyse der ^1H -NMR-Spektren bei 400 MHz, andererseits durch ^{13}C -NMR-Vergleich mit Fulven-Cycloaddukten bekannter Konfiguration bewiesen werden. Dies soll am Beispiel des Fulven-Dimeren **2a** kurz aufgezeigt werden. In Abb. 1 ist das 400 MHz ^1H -NMR-Spektrum von **2a** wiedergegeben, wobei die Zuordnung der Signale einerseits auf Grund von typischen Signallagen und Kopplungskonstanten getroffen wird, andererseits aber aus Entkopplungsexperimenten hervorgeht. – Zur Festlegung der Konfiguration dient bei Norbornenen die Grösse der Kopplungskonstanten $J_{3a,4}$ bzw. $J_{7a,7}$ (siehe Abb. 1).

Für *endo*-Isomere (mit *exo*-ständigen Protonen H_{3a} und H_{7a}) erwartet man auf Grund des Diederwinkels Kopplungen $J_{3a,4}$ bzw. $J_{7,7a}$ im Bereich von 3–4 Hz. Für *exo*-Isomere liegen die analogen Kopplungskonstanten nahe bei 0 Hz. Diese Werte können aus dem gedehnten Spektrum (Abb. 1) wegen des komplexen Aufspaltungsbildes nicht direkt entnommen werden. Entscheidend ist die gleichzeitige Entkopplung von H_{10} und H_{10^*} , wobei die Fernkopplungen dieser beiden Protonen gelöscht werden. Davon werden primär H_2 , H_3 und H_{7a} betroffen, wobei H_{7a} als Dublett von Dubletten (vgl. eingerückte Multiplette) erscheint. Die grössere Kopplung von 7,1 Hz entspricht $J_{3a,7a}$, während die kleinere Kopplung von 4,5 Hz = $J_{7,7a}$ die *endo*-Anordnung des Dimeren beweist.

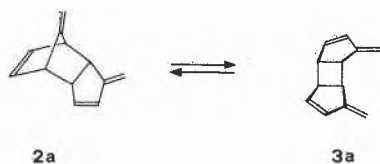
* **2b** besteht laut ^{13}C -NMR-Spektrum im wesentlichen aus einem Gemisch von drei *endo*-konfigurierten *Diels-Alder*-Dimeren.

4. Verhalten der Fulvene 1 und Fulven-Dimeren 2 beim Erwärmen

10%ige Lösungen der Dimeren **2b** und **2c** färben sich beim Erwärmen in Benzol tiefgelb, wobei im Falle von **2b** 6-Methylfulven NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann, während das Gleichgewicht $2c \rightleftharpoons 1c$ völlig auf der Fulvenseite liegt.

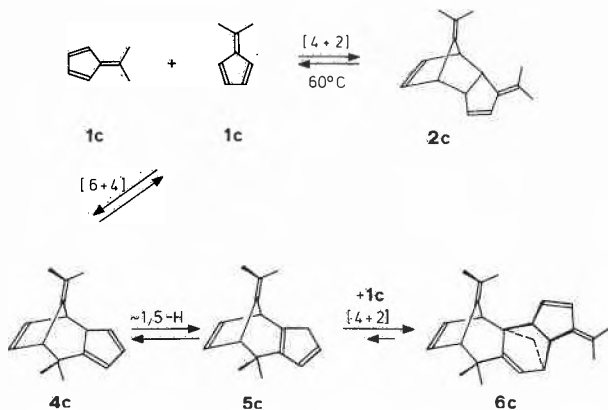
Im Gegensatz dazu tritt beim Erwärmen von 10%igen Lösungen des Fulven-Dimeren **2a** in Benzol am Rückfluss nur eine blassgelbe Farbe auf, und **1a** kann NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Dafür sind nach einiger Zeit bei 70°C neue Produktsignale erkennbar, und nach rund 15 Stunden hat sich ein Gleichgewicht $2a \rightleftharpoons 3a$ eingestellt, in welchem **3a** im Verhältnis 2,0:1 vertreten ist.

Die Umlagerung $2a \rightarrow 3a$, die in einer formalen 1,3-Wanderung des Dihydrofulven-Teils von **2a** besteht, findet ihr Analogon im thermischen Verhalten von Cyclopentadienon-Dimeren [10]. Die Reaktion ist von der Bildung erheblicher Anteile höhermolekularer Produkte begleitet.



Schema 3: Isomerisierung von **2a** bei thermischer Behandlung

Überraschenderweise führt die thermische Behandlung von 6,6-Dimethylfulven (**1c**) bei 60°C zu einem trimeren Hauptprodukt, das beim Reaktionsabbruch nach 6 Monaten mit einer Ausbeute von 35% (60% bezüglich umgesetztes **1c**) isoliert werden kann. Die Struktur **6c** dieser Verbindung wurde durch eingehende Analyse der ¹H-NMR-Spektren bei 400 MHz weitgehend aufgeklärt und durch Röntgenstrukturanalyse gesichert. Ein plausibler Bildungsmechanismus* ist im Schema 4 formuliert.



Schema 4: Plausibler Bildungsmechanismus von **6c***

Nach Schema 4 wird angenommen, dass neben der nachgewiesenermassen raschen und reversiblen [4 + 2]-Dimerisierung $1c \rightleftharpoons 2c$ gelegentlich auch eine [6 + 4]-Cycloaddition $1c + 1c \rightarrow 4c$ vorkommt. [6 + 4]-Dimerisierungen von Fulven sind auf Grund von Grenzorbtal-Betrachtungen sehr wohl möglich, jedoch bisher vergeblich gesucht worden. Da 1,5-H-Verschiebungen des Typs $4c \rightleftharpoons 5c$ bei 60°C sehr rasch verlaufen, kann das [6 + 4]-Cycloaddukt **4c** durch die sterisch recht günstige *Diels-Alder*-Reaktion $5c + 1c \rightarrow 6c$ abgefangen werden. Offensichtlich liegt das Gleichgewicht $5c \rightleftharpoons 6c$ bei 60°C stärker auf der Produktseite als das Gleichgewicht $1c + 1c \rightarrow 2c$.

Wir danken der Ciba-Geigy AG, Basel, für die grosszügige finanzielle Unterstützung, Herrn Dr. H. P. Kellerhals (Spectrospin AG, Fällanden) für die 400 MHz ¹H-NMR-Spektren sowie PD Dr. P. Engel (Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern) für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

Literatur

- 1 P. Kronig, M. Slongo und M. Neuenschwander: Makromol. Chem. im Druck.
- 2 B. Uebersax: Dissertation, Bern (1979).
- 3 K. N. Houk und L. J. Luskus: J. org. Chem. 38 (1973) 3836.
- 4 K. N. Houk: Topics in Current Chemistry (1978) 1; dort weitere Zitate.
- 5 K. N. Houk, J. K. George und R. E. Duke: Tetrahedron 30 (1974) 523.
- 6 L. C. Dunn, Y.-M. Chang und K. N. Houk: J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 7095.
- 7 S. E. Reiter, L. C. Dunn und K. N. Houk: J. Amer. Chem. Soc. 99 (1977) 4199.
- 8 J. Thiec und J. Wiemann: Bull. Soc. Chim. France (1956) 177.
- 9 J. Thiec und J. Wiemann: Bull. Soc. Chim. France (1958) 207.
- 10 U. Klinsmann, J. Gauthier, K. Schaffner, M. Pasternak und B. Fuchs: Helv. Chim. Acta 55 (1972) 2643.

* Ein anderer wenig wahrscheinlicher Weg zu **4c** besteht in der Isomerisierung des *endo*-Dimeren **2c** zum *exo*-Isomeren, gefolgt von einer *Cope*-Umlagerung.

Rapid Synthesis of Bradykinin in Solution*

Hanspeter Rolli and Conrad H. Schneider**

Institute for Clinical Immunology, Inselspital, 3010 Bern and Institute for Organic Chemistry, Freiestrasse 3, 3012 Bern

Abstract

Two variants of the two-phase-purification method are examined, using the preparation of bradykinin as a model. In one synthesis, intermediate purification by liquid-liquid extraction was carried out after each completed elongation, in the other, new variant, the extractions were performed after the deprotection steps. If not hampered by technical difficulties the second variant is more efficient.

Introduction

Earlier communications from this laboratory described a strategy for peptide synthesis in solution which consistently uses liquid-liquid extraction (at present in semi-automated form) for the purification of intermediary peptides [1, 2]. Thus far the liquid-liquid extractions were carried out after each elongation step, i.e. the fully protected intermediary peptide was purified¹. Particularly efficient syntheses appear feasible however, if the extractions can be performed after deprotection of the N-terminus of the peptide under elongation. This tactic requires that the N-terminally deblocked peptides are sufficiently lipophilic to withstand extraction. We briefly report here two bradykinin syntheses carried out by the two-phase-purification method using identical amino acid derivatives including δ, ω' -di-Z-arginine and O-benzyl-serine derivatives which should ensure that the peptide remains quite lipophilic during elongations. In one synthesis, the full liquid-liquid extraction program was carried out after the completed elongations, in the other one, only after the deprotection steps.

Experimental

Abbreviations for amino acids (L-configuration) and protecting groups are those recommended by the IUPAC-IUB Com-

* Received August 14, 1981.

** Author to whom correspondence may be addressed: Prof. Dr. C. H. Schneider.

¹ This approach has been referred to as the "two-phase method", based on the picture of a peptide chain being elongated in one (the hydrophobic) phase while being purified by extraction with a second aqueous phase containing acid and subsequently base. This nomenclature appears ambiguous however and in particular may interfere with the term catalytic two-phase reaction used in the field of phase transfer catalysis (E. V. Dehmlow and S. S. Dehmlow: Phase Transfer Catalysis, Verlag Chemie, Weinheim 1980, p. 2). The term two-phase method is therefore replaced by "two-phase-purification method" and the abbreviation TPM stands for the new term.

mission on Biochemical Nomenclature. Further abbreviations are: TFA, trifluoroacetic acid; HOBT, 1-hydroxybenzotriazole; DCC, dicyclohexylcarbodiimide; t.l.c., thin layer chromatography. Protected amino acids and reagents were obtained from Bachem AG, Bubendorf and Fluka AG, Buchs.

The protected bradykinin was prepared according to Fig. 1 using N_α -Boc-protected amino acids and DCC plus HOBT according to König and Geiger [3] for each elongation.

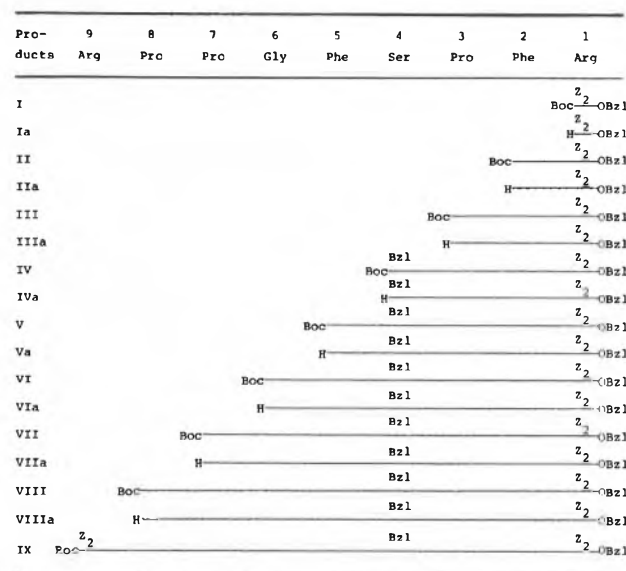


Fig. 1: Outline of bradykinin syntheses.

Synthesis A: The N-protected amino acid derivatives (generally 10% excess with respect to the peptide) were dissolved in a small volume of peroxide-free tetrahydrofuran together with an equimolar amount of HOBT and 10% excess DCC and stirred for 1 hour at 0° and 1 hour at room temp. After filtering off the urea derivative the filtrate was added to the N_α -deprotected peptide in CH_2Cl_2 together with sufficient triethylamine to neutralize the solution. The reaction solvent was tetrahydrofuran/ CH_2Cl_2 (1:1) except for the first two couplings where CH_2Cl_2 was used. The reactant concentration was 0.1–0.15 M and reaction times were 2–3 hours at room temp. After the coupling reactions, 0.3 equivalent of 2-diethylaminoethylamine (with respect to the initial amount of N-protected amino acid) was added and stirring continued for another hour. The reaction solutions were clarified by filtration diluted to 500 ml with CH_2Cl_2 and extracted in the spray column extractor with 0.1 M HCl, H_2O , 0.3 M K_2CO_3 and again H_2O as described previously. The solvent was removed in vacuo at room temp. and the residues dried at the pump. Deprotection was carried out in TFA at room temp. for ½ hours. The bulk of the TFA was removed in vacuo and the residues, after dissolution in 500 ml CH_2Cl_2 were extracted with 3 liters H_2O in the spray column extractor in order to remove any free TFA. Solvent removal in vacuo left the peptide trifluoroacetates which were dried at the pump.

Synthesis B: The N_α -deprotected peptides with again 10% excess amino acid derivative were dissolved in tetrahydrofuran (0.1–0.2 M) and mixed with 5–10% excess DCC and 100%

excess HOBt at 0°. N-ethylmorpholin was used for neutralization. After 1 hour the reaction mixture was further stirred at room temp. for 2 hours or overnight. The urea derivative was filtered off and solvent removal in vacuo at room temp. left a residue from which a 50–100 µg aliquot was run on a t.l.c. plate with chloroform/methanol (9:1) in order to verify that no components stainable with ninhydrin or fluorescamin were left. For N-terminal deprotection the residues were dissolved in 10 ml TFA at 0°, kept for 30 min. at 20° whereupon the bulk of the solvent was removed in vacuo below 40°. The residues were taken up in 500 ml CH₂Cl₂ and extracted with at least 2.5 liters 0.1 M HCl, 0.5–0.8 liter H₂O, 2.5 liters 0.3 M K₂CO₃ and 1.5 liter H₂O in the spray column extractor. The CH₂Cl₂-solvent was then removed in vacuo and the residues were dried at the pump. Product Ia (Fig. 1) was only extracted with H₂O and was thus obtained as the trifluoroacetate.

Total deprotection with HF [4]: The protected bradykinin (1.0 g) from synthesis A together with 0.9 ml distilled anisole was stirred at 0° in 10 ml HF for 60 min. After removal of HF in vacuo the residue was 3 times triturated with ether and the ether removed in vacuo. It was washed with liberal amounts of ether on a filter, dissolved in 150 ml 1 M acetic acid and extracted 3 times with 100 ml ether. The water was removed in vacuo at 35° and the residue taken up again in water. The resulting fine suspension was clarified by filtration and lyophilized. The peptide from synthesis B was similarly reacted in presence of 0.2 ml anisole in 5 ml HF.

Details on t.l.c. and electrophoretic methods were reported previously [2]. For estimating pharmacological potency the Ersparmer method measuring the action on the rat uterus of young virgin rats in full oestrus [5] was used. The reference sample of bradykinin (lot 9104) synthesized according to Nicolaidis and de Wald [6] was obtained from Bachem.

Results and discussion

Yields and chromatographic characterization of syntheses A and B are summarized in Figs. 2 and 3 respectively.

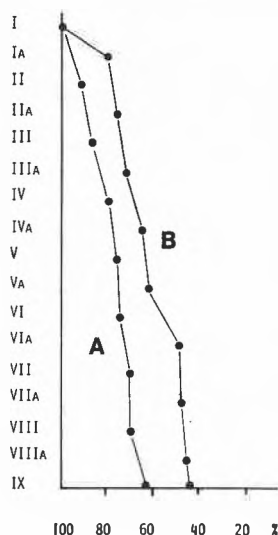


Fig. 2: Overall yields of bradykinin syntheses A and B.

It is to be noted that the decrease in overall yield was similar in both syntheses except for the two intermediates Ia and VIa in synthesis B, where more pronounced losses occurred. In both syntheses a series of trace contaminants were detected. Their removal by additional purification was however not attempted. In particular, the fast mov-

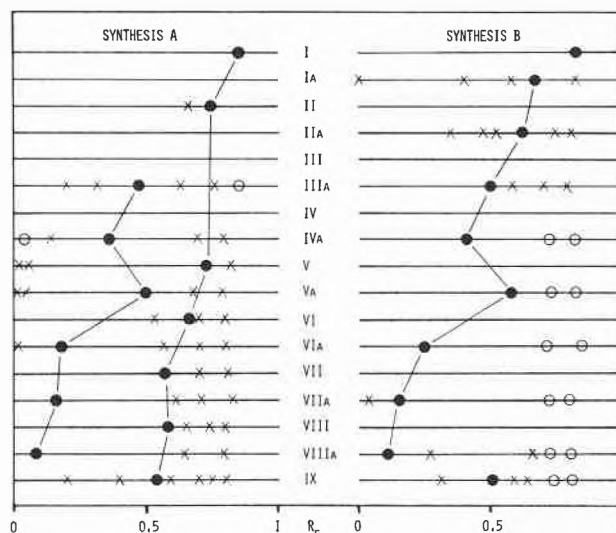


Fig. 3: Characterization of intermediates by t.l.c. in CHCl₃/methanol (9:1). Main products: full dots; side products: empty circles; trace contaminants: crosses.

ing compounds of R_f approx. 0.7 and 0.8 did not undergo further reaction and could be left even in syntheses B where they were found in higher proportions. The R_f 0.7 compound was identified as the dicyclohexylurea derivative.

Total deprotection of 1.0 g of protected bradykinin from synthesis A in HF gave 0.65 g after lyophilization. This material was chromatographed with 50% acetic acid on a 2.5 × 13 cm Amberlite CG-50, 100–200 mesh column. The bulk of the eluted material (460 mg bradykinin after lyophilization) was homogeneous upon high voltage paper electrophoresis (cathodic movement: 68 mm, pH 3.6, 50 Volts/cm; 20 min.). It showed $[\alpha]_D^{22} - 79.1^\circ$ (c 0.9, 1 N CH₃COOH); Lit, $[\alpha]_D^{25} - 76.5^\circ$ [7] and the amino acid ratios were: Ser 0.95; Pro₃ 3.02; Gly 1.04; Phe₂ 2.09; Arg₂ 2.01. In the rat uterus assay it proved equipotent with a bradykinin sample obtained by classical synthesis.

A 100 mg aliquot of nonapeptide IX from synthesis B was deprotected at the N-terminal end with TFA and the residue was chromatographed on 15 g silica gel (2.6 × 12 cm column) with CHCl₃/methanol (9:1). The eluted product (approx. 80%) proved homogeneous upon t.l.c. in CHCl₃/methanol (9:1). This material was fully deblocked with HF and chromatographed on a 1.8 × 34 cm Sephadex-G-15 column with 0.2 M acetic acid. The bulk of the material emerging in fractions 25–35 (2 ml fractions) was lyophilized. It proved homogeneous upon high voltage paper electrophoresis (cathodic movement 67 mm, pH 3.6, 50 Volts/cm; 20 min.) and paper chromatography (R_f 0.80, t-butanol/acetic acid/H₂O, 2:1:1). Amino acid analysis: Ser 0.98; Pro₃ 2.98; Gly 1.03; Phe₂ 2.01; Arg₂ 2.01.

These results show that sufficiently lipophilic protected peptide sequences can be prepared according to synthesis A as well as B. Relatively simple methods of purification were sufficient to give after full deprotection the desired

bradykinin samples in acceptable quality. It is to be expected that inherently less lipophilic sequences could also be prepared according to synthesis B provided specially adapted C-terminal protecting groups such as the p-oxy-methylbenzyl cholestan-3 β -yl succinate residue (-OSuco) [1] are employed. The OSuco group would possibly also help to prevent the pronounced losses due to increased extractions exemplified by the low yields of products Ia and VIa in synthesis B.

The most important simplification of procedure in synthesis B is the fact that diethylaminoethylamine or picolylamine treatments for transforming excess active ester into extractable compounds can be omitted since deprotection with TFA also splits e. g. benzotriazole or hydroxysuccinimide esters. It is also to be kept in mind that highly lipophilic amino acid derivatives will be more easily extracted in the N_α-deblocked form. A further asset is that TFA will be comfortably removed by extraction although the bulk of the acid is best evaporated prior to extraction. It should be emphasized however that emulsion problems during extractions were found in the present and also subsequent work to be more frequent and more severe when the schedule of synthesis B is followed. Therefore only small scale preparations with

the possibility to work at high dilutions can at present be recommended for schedule B syntheses.

Acknowledgements

This work was supported by the Swiss National Science foundation (grants 3.700.76 and 3.318.78). For amino acid analysis on a Beckman-Spinco analyzer we are indebted to Dr. P. Lavanchy, Eidg. Forschungsanstalt, Liebefeld. We thank Prof. H. Reuter, Institute of Pharmacology for providing space and equipment for measuring bradykinin potency and Miss. M. Kings for competently performing the assays.

Literature

- 1 C. H. Schneider, H. Rolli and K. Blaser: Int. J. Peptide and Protein Res. 15 (1980) 411.
- 2 H. Rolli, K. Blaser, C. Pfeuti und C. H. Schneider: Int. J. Peptide and Protein Res. 15 (1980) 339.
- 3 W. König and R. Geiger: Chem. Ber. 103 (1970) 788.
- 4 J. M. Stewart and J. D. Young: Solid Phase Peptide Synthesis, Freeman, San Francisco 1969.
- 5 J. Trautschold: in Handbook of Experimental Pharmacology, Vol. 25 (O. Eichler, A. Farah, H. Herken and A. D. Welch, eds.), Springer, Berlin 1970, pp. 52-81.
- 6 E. D. Nicolaides and H. A. de Wald: J. Org. Chem. 26 (1961) 3872.
- 7 R. B. Merrifield: Biochemistry 3 (1964) 1385.

Vortragsreferate

Biochemische Vereinigung Bern

20. Februar 1981

Prof. Dr. F. Oesch, Pharmakologisches Institut der Universität Mainz, Obere Zahlbacher Strasse 67, D-6500 Mainz

Enzymic Control of Reactive Metabolites Derived from Aromatic Foreign Compounds

The formation and disposition of reactive metabolites is controlled by many different enzymes. Especially well studied is the important group of enzymes responsible for the control of reactive epoxides [1, 2]. Many natural as well as man-made foreign compounds possess olefinic or aromatic double bonds. Such compounds can be transformed to epoxides by microsomal monooxygenases present in many mammalian organs. By virtue of their electrophilic reactivity such epoxides may spontaneously react with nucleophilic centers in the cell and thus covalently bind to DNA, RNA and protein. Such alterations of critical cellular macromolecules may disturb the normal biochemistry of the cell and lead to cytotoxic, allergenic, mutagenic and/or carcinogenic effects [1, 2]. Whether such effects will be manifested depends on one hand on the chemical reactivity, as well as other properties (geometry, lipophilicity) of the epoxide in question. On the other hand, several pathways of further biotransformation of epoxides exist which compete with their reaction with nucleophilic sites in tissue: 1) isomerization to phenols in the case of arene oxides, and to aldehydes or ketones in the case of alkene oxides [1, 2]; 2) addition of the elements of water by the action of microsomal [1, 2] or cytosolic [3, 4]

epoxide hydrolase; 3) addition of glutathione by the action of cytosolic [5] or microsomal [6] glutathione S-transferases. Since most of these enzymes can attack at various positions of large molecules, a complex metabolism is the result.

To investigate the relative importance of the individual enzymes contributing to the control of mutagenically reactive metabolites by their formation or further biotransformation, we used an *in vitro* system where the various factors can be individually manipulated [7]. *Salmonella typhimurium* mutants TA 1535, TA 1538, TA 98 and TA 100, developed by Ames (8), were used as analytical tools, since many epoxides are too unstable for chemical quantitative determination. For the *in vitro* generation of metabolites [7] liver microsomal suspensions were used. Addition or removal of cofactors or of homogeneous enzymes was used for evaluation of the relative roles of the various enzymes [7, 9-11]. Aromatic compounds are converted in the microsomal membranes to metabolites which include relatively short-lived reactive chemical species. The system might therefore be expected to give results weighted towards the relatively most stable ones which best survive passage from the microsomal membranes to the bacteria. However, we could demonstrate by electron microscopic studies that the physicochemical properties of the surface of the microsomes and bacteria lead to a tight binding of the two [10]. In the eucaryotic cell, lipophilic reactive metabolites, which are generated in those parts of the endoplasmic reticulum which are contiguous with the nuclear membrane, can reach the latter by simple lateral diffusion within the lipid matrix of the membrane. In analogy, the lipophilic metabolites can reach the bacterial membrane by diffusion within the lipid matrix of the microsomes in the system used.

When chemically inert premutagenic aromatic hydrocarbons, such as benzo(a)pyrene, are introduced into this system in the absence of microsomes or of the cofactor NADPH required for monooxygenase activity, no increase above the spontaneous reversion rate can be observed. However, in the presence of microsomes and NADPH, transformation to mutagenically reactive metabolites occurs [12]. On addition of homogeneous [13] epoxide hydrolase to the system in order to titrate out reactive epoxides which are substrates of the enzyme, the results depend on the quantity and pattern of monooxygenase forms present in the microsomes which are used for activation [9, 11]. Epoxide hydrolase can reduce the mutagenic effect by 75–98% if liver microsomes from untreated mice are used. The situation is similar after pretreatment of the animals with phenobarbital. However, in the case of 3-methylcholanthrene pretreatment, epoxide hydrolase has only a weak and multiphasic effect [11]. The difference in the relative accumulation of different mutagenically reactive metabolites in these situations is caused by a combination of two factors: (a) Control and phenobarbital-induced cytochrome P-450-dependent monooxygenase forms preferentially attack the benzo(a)pyrene molecule at the 3-, 4- and 5-positions, whilst 3-methylcholanthrene-induced cytochrome P-448 (P₁-450)-dependent monooxygenase forms preferentially attack the benzo(a)pyrene molecule at the 7-, 8-, 9- and 10-positions [14]. The latter pathway is additionally favored by the greatly increased monooxygenase activity after 3-methylcholanthrene induction: the second monooxygenation can compete more effectively with other pathways. Microsomal epoxide hydrolase plays a simple inactivating role in the first pathway (metabolism at the 3-, 4- and 5-positions), but a dual role in the latter pathway, inactivating the precursor epoxide in the 7, 8-position but simultaneously yielding the precursor dihydrodiol for the biosynthesis of the extraordinarily reactive 7, 8-dihydrodiol-9, 10-epoxide. All vicinal dihydrodiol epoxides investigated to date are either not or only very poor substrates for microsomal [11, 15, 16] and cytosolic [16] epoxide hydrolases. This shows that one important contributing factor to the pattern of mutagenically reactive metabolites derived from aromatic hydrocarbons, to their relative accumulation, and to the roles of inactivating enzymes, are the relative quantities of the different monooxygenase forms. In the first-mentioned metabolic situations (control and phenobarbital-induced liver microsomes) microsomal epoxide hydrolase acts efficiently as an inactivator. In the last situation (3-methylcholanthrene-induced liver microsomes) a multiphasic and only weak effect of microsomal epoxide hydrolase is observed.

The enzyme activities discussed above obviously play an important role. However, they only partially determine the final toxic effects. There are other metabolizing enzymes which contribute to the final toxic effects. Differences in repair capacity and other host defense mechanisms will also contribute to differences in toxic manifestations. A more rational choice of toxicological systems for given problems, and better extrapolations from the results in such models to real risk in man, will eventually become possible through the study of the mechanism of these contributing factors, their relative importance, and the differences between the situation of ultimate interest, man, as opposed to various short-term tests and toxicological evaluations in whole animals.

Summarized by the author

Acknowledgement

This work was supported by the Stiftung Volkswagenwerk.

References

- 1 F. Oesch: *Xenobiotica* 3 (1973) 304.
- 2 D. M. Jerina and J. W. Daly: *Science* 185 (1974) 573.
- 3 B. D. Hammock, M. El Tantawy, S. S. Gill, L. Hasagawa, C. A. Mullin and K. Ota in: *Microsomes, Drug Oxidations, and Chemical Carcinogenesis* (eds. Coon, M. J., Conney, A. H., Estabrook, R. W., Gelboin, H. V., Gillette, J. R. and O'Brien, P. J.) Academic Press, New York, 1980.
- 4 F. Oesch and M. Golan: *Cancer Lett.* 9 (1980) 169.
- 5 I. Arias and W. B. Jakoby: *Kroc Foundation Series* 6 (1976) Raven Press, New York.
- 6 T. Friedberg, P. Bentley, P. Stasiecki, H. R. Glatt, D. Raphael and F. Oesch: *J. Biol. Chem.* 254 (1979) 12028.
- 7 F. Oesch and H. R. Glatt in: *Screening Tests in Chemical Carcinogenesis* (eds. Montesano, R., Bartsch, H. and Tomatis, L.) IARC Scientific Publications No. 12, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1976.
- 8 B. N. Ames, J. McCann and E. Yamasaki: *Mutat. Res.* 31 (1975) 347.
- 9 F. Oesch, P. Bentley and H. R. Glatt: *Int. J. Cancer* 18 (1976) 448.
- 10 H. R. Glatt, P. Bentley and F. Oesch: *Arch. Toxicol.* 39 (1977) 87.
- 11 P. Bentley, F. Oesch and H. R. Glatt: *Arch. Toxicol.* 39 (1977) 65.
- 12 H. R. Glatt, F. Oesch, A. Frigerio and S. Garattini: *Int. J. Cancer* 16 (1975) 787.
- 13 P. Bentley and F. Oesch: *FEBS Lett.* 59 (1975) 291.
- 14 G. Holder, H. Yagi, P. Dansette, D. M. Jerina, W. Levin, A. Y. H. Lu and A. H. Conney: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 71 (1974) 4356.
- 15 A. W. Wood, W. Levin, A. Y. H. Lu, H. Yagi, O. Hernandez, D. M. Jerina and A. H. Conney: *J. Biol. Chem.* 251 (1976) 4882.
- 16 H. R. Glatt, C. S. Cooper, P. L. Grover, P. Sims, P. Bentley, M. Merdes, F. Waechter, K. Vogel, T. M. Guenther and F. Oesch: *Science*, in press.

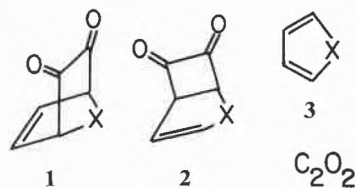
Chemische Gesellschaft Zürich

13. Mai 1981

Prof. Dr. M. B. Rubin, Dept. of Chemistry, Technion, Israel Institute of Technology, Haifa

Synthetic and Mechanistic Aspects of the Photochemistry of Unsaturated α -Diketones

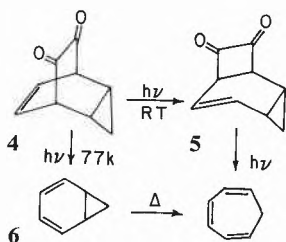
4-Cyclohexene-1,2-diones bridged across positions 3 and 6 (**1**) are obtained by Diels-Alder reactions of *o*-benzoquinones with dienophiles [1] or of cyclic dienes with dichlorovinylene carbonate followed by hydrolysis [2]. Upon irradiation at appropriate wavelengths, these compounds isomerize by 1,3-migration of the dione bridge to unsaturated cyclobutanediones [3] (**2**). These, in turn, undergo photolysis with loss of 2 CO (or C₂O₂) to dienes. Success of the photoisomerization 1 → 2 depends on the existence of a wavelength range at which **2** has a much lower extinction coefficient than **1**; the mercury lines at 404 or 436 nm are suitable in many cases. Quantum yields for 1 → 2 are generally comparable to those for 2 → 3, both lie in the range 0.1–0.5. Formation of **2** is not observed when this would require disruption of the aromatic character of benzenoid systems as in dibenzobicyclo [2.2.2] octadienedione or benzonorbornenedione.



The isomerization 1 → 2 shows behaviour characteristic of singlet state reactions, e.g. quantum yields independent of solvent, of oxygen and quencher (anthracene) concentrations, and different product composition and quantum yield upon

triplet sensitization. Dependence of quantum yields for reaction of **1** and for its fluorescence on temperature [4] indicate thermally activated reaction ($E_a \sim 1.5$ kcal/mole) and radiationless decay ($E_a \sim 1$ kcal/mole) pathways for the first excited singlet state competing with fluorescence.

The overall conversion **1** \rightarrow **3** is readily achieved by irradiation of **1** with a broad spectrum of light. This "photobisdecarbonylation" has been used synthetically as the key step for incorporation of a diene moiety in a variety of system [5]. It has now been applied for the first synthesis of norcaradiene [6] (**6**). As indicated in the Scheme below, the tricyclic dione [2] **4** undergoes photoisomerization to **5** upon room temperature irradiation (404 or 436 nm). Irradiation of **5** at temperatures ranging from 77–300 K and wavelengths from 240–436 nm produced cycloheptatriene (**7**) directly with good isosbestic behaviour under all conditions. However, irradiation of **4** in hydrocarbon glass at 77 K and 240–400 nm produced a species (**6**), stable at 77 K, which isomerized rapidly to **7** at 110 K. On the basis of its UV absorption (λ_{max} 265 nm (2500)) and the absence of carbonyl absorption between 1600–2100 cm^{-1} , **6** is assigned the norcaradiene structure. From the clean first-order kinetics of isomerization **6** \rightarrow **7** at 93, 98, and 103 K ($t_{1/2}^{103K} = 63$ sec.), the activation parameters for the norcaradiene to cycloheptatriene isomerization were obtained; $\Delta H_{25^\circ C}^\ddagger = 6.5 \pm 1$ kcal/mole, $\Delta S_{25^\circ C}^\ddagger = -4.5$ E. u.,



Photochemical and thermal bisdecarbonylations of cyclobutanediones are being investigated in connection with the results described above as well as the possible formation of C_2O_2 , the elusive dimer [7] of carbon monoxide. The photochemical reactions show behaviour typical of singlet state reactions which provides minimal mechanistic information. Thermal reactions in dodecane exhibited first-order kinetics. Activation energies for appropriate precursors ranged from 24 kcal/mol when the product was naphthalene to 40 kcal/mole when the product was 9,10-octalin. While photochemical reaction **2** \rightarrow **1** has not been detected, this isomerization has recently been observed thermally in special cases. Summarized by the author

References

- 1 L. Horner and H. Merz: *Ann.*, 570 (1950) 89.
- 2 H.-D. Scharf, P. Friedrich and A. Linckens: *Synthesis* (1976) 256.
- 3 M. B. Rubin, M. Weiner and H.-D. Scharf: *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 5699.
- 4 M. B. Rubin, M. Weiner, R. Katraro and S. Speiser: *J. Photochem.*, 11 (1979) 287.
- 5 E. Vogel, J. Ippen and V. Buck: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 566;

R. N. Warrener, R. A. Russel and T. S. Lee: *Tetrahedron Lett.* (1977) 49;

G. Wells, Y. Hanzawa and L. A. Paquette: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 544;

W. Grimme, L. Schumachers, R. Gleiter and K. Gubernator: *ibid.*, 20 (1981) 113.

6 G. Maier: *ibid.* (1967) 402.

7 R. C. Haddon, D. Poppinger and L. Radom: *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1645.

Berner Chemische Gesellschaft

10. Juni 1981

Prof. Dr. P. T. Kissinger, Department of Chemistry, Purdue University, West Lafayette, Indiana 47907, U. S. A.

Liquid Chromatography with Electrochemical Detection: Some Recent Developments.

Electrochemical (EC) detectors for liquid chromatography (LC) based on thin-layer hydrodynamic amperometry have been rapidly gaining in popularity for the determination of trace amounts (picomole or less) of easily oxidizable or reducible substances. Many low molecular weight compounds of biochemical, pharmaceutical, agricultural, and toxicological interest have been successfully quantitated by LCEC with detection limits competitive with the comparable gas phase technique, GCMS. After they exit the LC column (usually reverse-phase) molecules pass through a thin rectangular channel (typ. 50 μm in thickness) with one or more electrodes imbedded in the walls. The linear velocity of the fluid is typically at 10 cm/sec, a condition which establishes a laminar flow profile. The potential difference between the electrode(s) (electronic conductor) and the solution (ionic conductor) is controlled very precisely. This difference defines the energy of the experiment (comparable to wavelength in a UV absorption detector) and if it is sufficient, an exchange of electrons takes place between the electrode and the analyte molecules of interest. The resulting concurrent (anodic or cathodic) is directly proportional to the instantaneous concentration of analyte passing through the channel. Electrochemical transducers of this type exhibit extremely good detection limits, but suffer from inadequate selectivity for the study of complex mixtures. This problem is resolved by coupling the transducer to a high resolution separation system.

LCEC systems have been used for almost ten years to determine picomole quantities of aromatic amines, phenols, and other easily oxidized compounds. These determinations are often carried out in complex biomedical, environmental, or industrial materials. Recently the technique has been successfully extended to reducible substances such as various quinones, nitro, nitroso, and organometallic compounds. This extension has required the development of convenient techniques for removal of dissolved oxygen as well as improved thin-layer transducers based on glassy carbon or mercury film electrodes.

In the last two years our research has demonstrated the utility of dualelectrode LCEC detectors of three varieties (parallel adjacent, parallel opposed, and series configurations). These new detectors assist in the identification of components eluted from an LC system and also provide enhanced selectivity and detection limits in many experiments. Summarized by the author

Angewandte Chemie / Ingenieurwesen

Experimentelle Methoden der Katalysatorcharakterisierung* I. Gasadsorptionsmethoden, Pycnometrie und Porosimetrie.



Alfons Baiker

Technisch chemisches
Laboratorium,
ETH-Zentrum,
CH-8092 Zürich

Abstract

In the past two decades the experimental methods used for the characterization of industrial catalysts have increased both in number and complexity. In the present review the fundamental principles as well as the applicability of the most important methods are considered.

Part I contents selective and non selective gas adsorption, pycnometry, porosimetry and mechanical tests.

The topics covered in part II are: X-ray diffraction, temperature programmed desorption, temperature programmed reduction, thermogravimetry and differential thermoanalysis.

Part III of this series includes electron microscopy, electron probe microanalysis, auger electron spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and secondary-ion mass spectroscopy.

Einleitung

Die Katalysatorcharakterisierung ist sowohl bei der Katalysatorherstellung, wie auch der Optimierung industrieller katalytischer Prozesse von Bedeutung [1]. Der Hauptzweck der Charakterisierung besteht darin, Grundlagen für das Verständnis des Zusammenhanges zwischen dem Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten eines Katalysators und seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften zu liefern. Unter der Vielzahl von Techniken, welche für die Charakterisierung von Katalysatoren heute verwendet werden, sind nur wenige Standardmethoden, so z. B. die Bestimmung der Gesamtoberfläche mit der *Brunauer-Emmett-Teller* (BET)-Methode, die pycnometrische Messung der scheinbaren und wahren Dichte sowie die Bestimmung der Porenradienverteilung mittels Stickstoff-Kapillarkondensation und Quecksilber-Porosimetrie. Weitere routinemässig durchge-

führte Messungen sind die Bestimmung der Metalloberfläche durch selektive Gasadsorption (Chemisorption) sowie der mittleren Metallpartikelgrösse durch Röntgendiffraktionslinienverbreiterung. Daneben sind viele verschiedene Methoden bekannt, welche spezifisch für bestimmte Probleme der Katalysatorcharakterisierung eingesetzt werden [2-4]. Steigende Anwendung haben im letzten Jahrzehnt die spektroskopischen Methoden erlangt, wobei das Potential dieser Methoden bis heute noch nicht ausgeschöpft ist.

In der vorliegenden dreiteiligen Übersicht werden die gebräuchlichsten Methoden der Katalysatorcharakterisierung diskutiert, wobei neben deren physikalischem Prinzip vor allem ihre Anwendbarkeit im Mittelpunkt steht.

Wichtige Charakterisierungsmethoden und ihr Anwendungsbereich

Industrielle Katalysatoren weisen den Anforderungen bezüglich Aktivität, Selektivität und Lebensdauer entsprechend eine komplexe chemische Zusammensetzung, Oberflächen- und Porenstruktur auf. Zudem muss ein idealer Katalysator auch anwendungstechnischen Kriterien genügen, welche vor allem durch die Korngrösse, äussere Form, mechanische Festigkeit, Dichte und thermische Leitfähigkeit gegeben sind. Die anwendungstechnischen Kriterien werden weitgehend durch den Reaktortyp bestimmt, in welchem der Katalysator eingesetzt wird. Abb. 1 zeigt stark vereinfacht die Verknüpfung der an einen Katalysator gestellten Anforderungen mit diesen physikalischen und chemischen Eigenschaften.

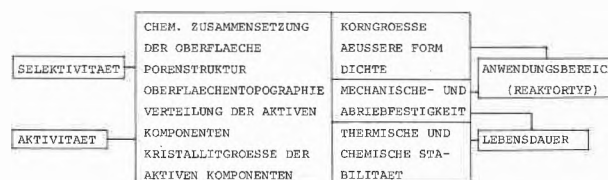


Abb. 1. Anforderungen industrieller Katalysatoren und deren Verknüpfung mit ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Um einen Katalysator hinreichend zu charakterisieren, müssen in der Regel mehrere verschiedene Untersuchungsmethoden angewendet werden. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Untersuchungsmethoden, welche zur Charakterisierung industrieller Katalysatoren angewendet werden, zusammen mit ihrem Anwendungsbereich angegeben. Einige Methoden weisen einen z. T. überlap-

* Teil II und Teil III dieser Übersicht erscheinen in CHIMIA 35 (1981) Nr. 11 bzw. CHIMIA 35 (1981) Nr. 12.

Tabelle 1: Charakterisierungsgrößen industrieller Katalysatoren und deren Bestimmungsmethoden.

Charakterisierungsgrößen	Messmethoden
Gesamtoberfläche	Gasadsorption (Sorptionmethoden, Hg-Porosimetrie)
Komponentenoberfläche	Selektive Gasadsorption
Metallpartikelgrösse Dispersion	Selektive Gasadsorption, Röntgendiffraktometrie, Elektronenmikroskopie. (Magnetische Methoden)
Funktionelle Gruppen	Selektive Adsorption und Titration, (Infrarotspektroskopie)
Porengrößenverteilung, Porenvolumen. Scheinbare und wahre Dichte	Gasadsorption und Hg-Porosimetrie, Hg- und He-Pyknometrie
Mechanische Festigkeit	Press- und Abriebtest
Oberflächentopographie, örtliche Verteilung und Form best. Komponenten	Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie
Identifizierung von Feststoffphasen; (Volumenanalyse)	Röntgendiffraktometrie
Phasenumwandlungen und Feststoffreaktionen	Differentialthermoanalyse, Kalorimetrie, Röntgendiffraktometrie
Chemische Zusammensetzung der Oberflächenschichten, Konzentrationsprofile im Festkörper	Elektronenstrahlmikroanalyse Photoelektronenspektroskopie Augerelektronenspektroskopie Sekundärionen-Massenspektroskopie
Art chemisorbierter Spezies und ihre Wechselwirkung mit der Katalysatoroberfläche	Temperaturprogrammierte Desorption, Sekundärionen- Massenspektroskopie, (Infrarotspektroskopie)
Reduktionsverhalten, Heterogenität der Oberfläche, Promotoreinflüsse.	Temperaturprogrammierte Reduktion, Thermogravimetrie.

penden Anwendungsbereich auf, was allerdings nicht bedeutet, dass für eine bestimmte Untersuchung alle angegebenen Methoden gleichwertig sind. Methoden, welche Information bezüglich einer bestimmten Charakterisierungsgröße liefern können, jedoch nur in speziellen Fällen geeignet sind, wurden in Klammern gesetzt.

Gasadsorptionsmethoden

Die Gasadsorption wird vor allem zur Oberflächenmessung angewendet, kann aber unter bestimmten Bedingungen (Kapillarkondensation) auch Information über die Porenstruktur (Porenradienverteilung, Porenvolumen) liefern. Je nach Art der Wechselwirkung zwischen adsorbierten Spezies (Moleküle, Atome) und Feststoffoberfläche unterscheidet man zwischen nicht selektiver Adsorption (Physisorption) und selektiver Adsorption (Chemisorption).

Um die Gesamtoberfläche eines Feststoffes zu messen, wendet man im allgemeinen die Physisorption von Gasen an, hingegen kann die Messung des Oberflächenanteils einer Komponente (z. B. Metalloberfläche auf Metall/Träger-Katalysator) nur mit selektiver Chemisorptionsmessung durchgeführt werden.

Physisorption – Bestimmung der Gesamtoberfläche

Das Prinzip der Messung der Gesamtoberfläche eines

Feststoffes mit Hilfe der Physisorption eines Gases oder Dampfes besteht darin, die Anzahl Gasmolekeln zu bestimmen, welche benötigt werden, um die Feststoffoberfläche mit einer monomolekularen Schicht zu bedecken. Aus der volumetrisch oder gravimetrisch gemessenen Anzahl adsorbierter Gasmolekeln kann hernach bei Kenntnis des Flächenbedarfs eines Moleküls die Feststoffoberfläche berechnet werden.

Die Adsorption eines Gases auf einem Feststoff wird meist durch eine Isotherme charakterisiert. Die Isotherme stellt die im Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur auf dem Feststoff adsorbierte Gasmenge in Funktion des Druckes dar.

Die grosse Zahl von verschiedenen gemessenen Physisorptions-Isothermen können in wenige charakteristische Kurventypen eingeteilt werden, wenn der Druck P des Gases auf den Sättigungsdruck P_s bezogen wird. In Abb. 2 sind die von Brunauer, Deming, Deming und Teller [5] klassifizierten fünf wichtigsten Isothermentypen dargestellt. Bei allen Isothermentypen nimmt die adsorbierte Gasmenge mit dem relativen Gasdruck (P/P_s) zu und entspricht in einem bestimmten Punkt einer monomolekularen Bedeckung, welche bei weiterer Gasaufnahme in mehrschichtige Adsorption und schliesslich in eine kondensierte Phase übergeht.

Der Isothermentyp I wird häufig als Langmuir-Isotherme bezeichnet und entspricht jenem, welchen man bei rever-

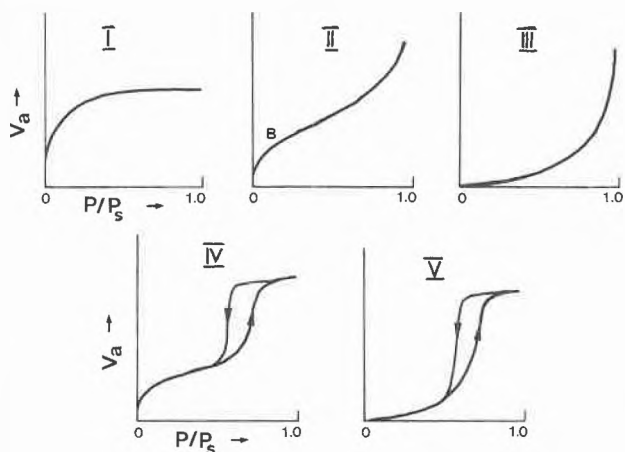


Abb. 2: Klassifizierung der Adsorptionsisothermen nach Brunauer et al. [5].

sibler Chemisorption erwartet. Der asymptotische Wert (Plateau) wurde von Langmuir gemäss seiner Theorie [6] der Bildung einer monomolekularen Schicht zugeschrieben. Die Langmuir-Isotherme wird ausschliesslich bei Physisorption auf Feststoffen mit feinen Poren (Aktivkohle, engporige Silikagels, Zeolithe) beobachtet (vgl. Beispiel in Abb. 3), tritt jedoch auf nicht porösen Feststoffen selten auf. Es wird angenommen, dass bei porösen Materialien der asymptotische Wert auf das Füllen von Mikroporen zurückzuführen ist. Der Typ II wird als Sigmoid-Isotherme bezeichnet und tritt häufig auf nicht porösen Materialien auf. Der eingezeichnete Punkt B markiert das sogenannte Knie der Kurve und entspricht in der Regel einer vollständig ausgebildeten monomolekularen Schicht auf dem Feststoff. Typ III ist eine konvexe Isotherme, sie tritt in der Praxis selten auf und ist typisch für Systeme, bei denen die Anziehungskräfte zwischen den Gasmolekülen grösser sind als die adsorptive Bindungsstärke. Typ IV wird oft bei porösen Feststoffen, wie z. B. industriellen Katalysatoren beobachtet (vgl. Beispiel Abb. 4). Der starke Anstieg der adsorbierten Gasmenge bei höherem Relativdruck ist auf die Kondensation des Gases in den Poren (Kapillarkondensation) zurückzuführen. Meist wird auch wie angezeigt ein Hystereseeffekt beobachtet, d. h. Adsorptions- und Desorptionsast der Isothermen fallen nicht zusammen. Der Kapillarkondensationsbereich der Kurve kann zur Ermittlung der Porenradienverteilung des Feststoffes benützt werden (siehe Kapillarkondensation). Typ V entspricht im unteren Relativdruckbereich dem Isothermentyp III, bei höherem tritt jedoch Kapillarkondensation ein. Bei Katalysatoren wird dieser Typ nur selten beobachtet.

Zur analytischen Darstellung der Adsorptionsisothermen sind verschiedene Gleichungen aufgestellt worden [7], darunter ist die bekannteste und für die Oberflächenmessung bedeutendste diejenige von Brunauer, Emmett und Teller [8].

Das der BET-Gleichung zugrunde liegende Modell stellt im wesentlichen eine Erweiterung der Langmuir'schen

Theorie [6] auf die mehrschichtige Adsorption dar. Wie in der Langmuir'schen Theorie für die einschichtige Adsorption wird angenommen, dass die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit der Gasmoleküle in einer Schicht gleich gross sind (dynamisches Gleichgewicht). Zudem wird vorausgesetzt, dass die differentielle Adsorptionsenthalpie der Moleküle der ersten Schicht ΔH_1 für die Moleküle aller höheren Schichten auf den Wert der gewöhnlichen latenten Kondensationswärme ΔH_c abfällt. Die Verdampfungs- und Kondensationsbedingungen werden für alle Schichten, die der ersten folgen, als identisch mit denen einer Flüssigkeit angesehen. Durch Summation über eine unendliche Zahl adsorbierter Schichten erhält man unter den erwähnten Annahmen die bekannte BET-Gleichung (1)

$$\frac{P}{V_a(P_s - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1)P}{V_m \cdot C \cdot P_s} \quad (1)$$

wobei C eine Konstante ist, die exponentiell gemäss Gleichung (2) mit der Adsorptions- (ΔH_1) und Kondensationswärme (ΔH_c) des Gases verknüpft ist und weitgehend die Form der Isothermen bestimmt.

$$C = \psi \exp [(\Delta H_c - \Delta H_1)/RT] \quad (2)$$

ψ in Gleichung (2) ist eine Konstante, welche approximativ durch das Verhältnis j_m/j_c gegeben ist, wobei j_m und j_c der Zustandfunktion für die internen Freiheitsgrade eines Moleküles in der monomolekularen Schicht (j_m) bzw. der kondensierten Phase (j_c) entsprechen. V_a ist das Volumen der adsorbierten Gasmenge, V_m das Volumen der adsorbierten monomolekularen Schicht und P_s der Sättigungsdruck des Gases bei der Temperatur der Messung.

Je grösser der Wert der Konstanten C , desto ausgeprägter entspricht die Form der Isothermen dem bei der Adsorption von Stickstoff und Edelgasen häufig beobachteten Typ II; für kleine C -Werte nähert sich die Kurvenform dem Typ III, welcher mit der BET-Methode keine zufriedenstellende Resultate liefert, da in diesem Fall eine grosse Tendenz dazu besteht, dass mehrschichtige Adsorption eintritt, bevor die monomolekulare Schicht komplett ausgebildet ist, was im Widerspruch zum BET-Modell steht. Wenn sich eine Isotherme mit Gleichung (1) beschreiben lässt, so sollte eine graphische Darstellung $P/V_a(P_s - P)$ versus P/P_s eine Gerade ergeben, deren Achsenabschnitt und Steigung für die Bestimmung von V_m und C verwendet werden können. Gleichung (1) setzt voraus, dass wenn P gleich P_s wird, die adsorbierte Schicht unendlich dick wird. Wenn sich aber der adsorbierte Film auf eine endliche Zahl von n Molekülschichten beschränkt, so erstreckt sich die Summierung nur über n Glieder und man erhält:

$$V_a = \frac{V_m \cdot C \cdot P/P_s}{1 - P/P_s} \cdot \frac{1 - (n + 1)(P/P_s)^n + n(P/P_s)^{n+1}}{1 + (C - 1)P/P_s - C(P/P_s)^{n+1}} \quad (3)$$

Für den wichtigen Spezialfall $n = 1$ (monomolekulare Schicht) ergibt sich Gleichung (4), welche mit der Langmuir'schen Gleichung [6] identisch ist und deshalb den

Isothermentyp I (vgl. Abb. 2) mit gleicher Genauigkeit beschreibt.

$$V_a = \frac{V_m \cdot C \cdot P/P_s}{1 + C \cdot P/P_s} \quad (4)$$

Die häufig auftretenden Isothermentypen II und IV werden durch die BET-Gleichung (2) im Relativdruckbereich $0.05 < P/P_s < 0.30$ meist gut beschrieben und dieser Bereich wird in der Praxis für die Messung der totalen Oberfläche angewendet. Bei höheren Relativdrücken wird die Gleichung infolge von Kapillarkondensations-effekten meist ungenau, während für P/P_s -Werte, die unterhalb etwa 0.05 liegen, die adsorbierte Gasmenge zu klein und meist mit einem grösseren Messfehler verbunden ist.

Eine weniger gute Beschreibung wird mit den Isothermentypen I, III und V erreicht, dennoch werden sie in der Praxis oft mit der BET-Methode ausgewertet. Die Abb. 3 und 4 zeigen die Isothermen, welche für zwei morphologisch stark unterschiedliche Feststoffe gemessen wurden, zusammen mit den entsprechenden BET-Darstellungen. Für die Isotherme in Abb. 3 (Typ I) ist der Gültigkeitsbereich der BET-Gleichung stark eingeschränkt, während die Isotherme in Abb. 4 (Typ IV) mit der BET-Gleichung im Relativdruckbereich 0.05–0.30 gut beschrieben werden kann.

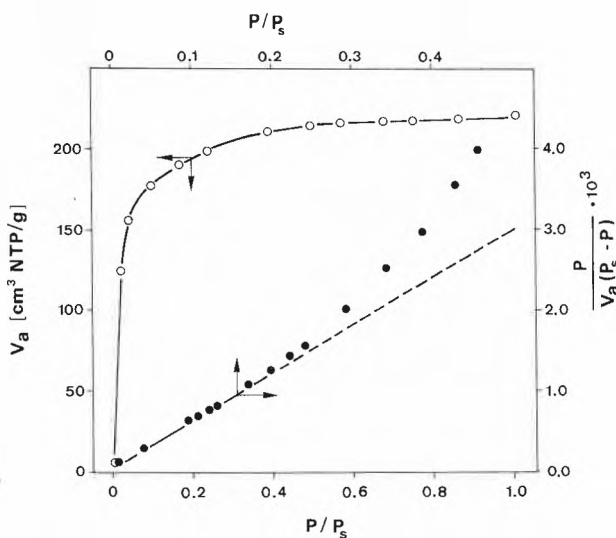


Abb. 3: Isotherme und BET-Darstellung der Stickstoffadsorption auf engporigem Silikagel.

Um aus dem mit der BET-Methode ermittelten Wert für das Volumen der monomolekularen Schicht V_m die Gesamtoberfläche eines Feststoffes zu berechnen, muss der mittlere Flächenbedarf A_m eines Adsorbatgasmoleküles bekannt sein. Gleichung (5) gibt an, wie die spezifische Gesamtoberfläche berechnet wird.

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A_m}{V_{mol}} \quad (5)$$

N_A ist dabei die Avogadro'sche Zahl und V_{mol} das Molvo-

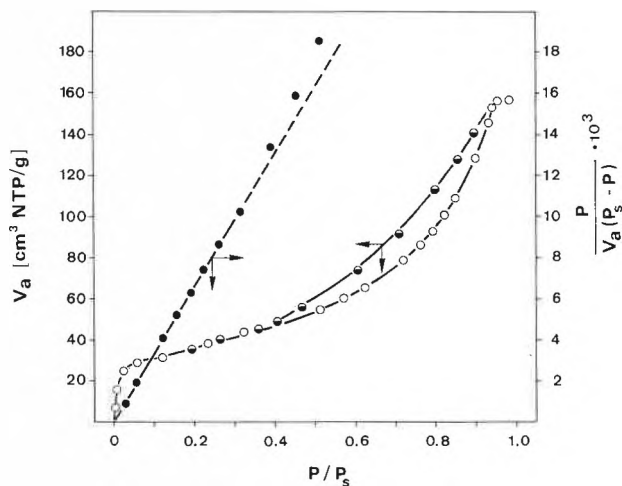


Abb. 4: Isotherme und BET-Darstellung der Stickstoffadsorption auf trägergebundenem Kupferkatalysator (Cu/SiO₂).

lumen des Gases. Der Flächenbedarf A_m eines adsorbierten Gasmoleküls kann aus der Dichte der kondensierten Phase des Gases abgeschätzt werden [9, 10], sofern man gewisse Annahmen bezüglich der geometrischen Anordnung der Moleküle in der Adsorbatschicht macht. Für Stickstoff wird in der Praxis meist mit einem Flächenbedarf von 0.162 nm^2 [9] gerechnet.

Im Prinzip kann jedes kondensierbare Inertgas für die BET-Methode verwendet werden, aber für zuverlässige Messungen sollte das Gasmolekül klein sein und wenn möglich eine sphärische Struktur aufweisen. Meist wird deshalb Stickstoff, weniger häufig Krypton, Argon oder Kohlendioxid verwendet. Die Anwendung von Krypton und Argon ist vorteilhaft, wenn Oberflächen von wenigen Quadratmetern genau bestimmt werden müssen. Diese Gase weisen bei der üblichen Temperatur der Physisorptions-Isothermenmessung (78 K, flüssiger Stickstoff) einen geringen Sättigungsdruck auf, was dazu führt, dass in der volumetrischen Messapparatur ein wesentlich kleinerer Gasdruck vorhanden sein muss, um im geeigneten Relativdruckbereich $0.05 < P/P_s < 0.30$ zu messen. Der relative Anteil der Gasmoleküle, welche adsorbiert sind, wird dadurch erhöht und die Messgenauigkeit verbessert.

Unterschiedliche Anforderungen an die Messdauer, Genauigkeit und Feststoffvorbehandlung haben zu zahlreichen Varianten der BET-Technik geführt, wobei allerdings am physikalischen Prinzip festgehalten wurde [11, 12]. Eine wesentliche Vereinfachung bringt die sogenannte Einpunkt-Methode [13], bei der nur ein Isothermenpunkt gemessen wird und der Nullpunkt des Koordinatensystems als zweiter Punkt zur Ermittlung der monomolekularen Schicht verwendet wird. Für Isothermen mit $C \gg 1$ vereinfacht sich die BET-Gleichung (1) zu Gleichung (6), welche für die Einpunkt-Methode angewendet wird.

$$V_m = \frac{V_a(P_s - P)}{P_s} \quad (6)$$

Da die BET-Gerade im allgemeinen nicht exakt durch den Nullpunkt geht, werden Oberflächen erhalten, die meist um einige Prozente kleiner sind, als bei Mehrpunktmessungen. Je grösser die Konstante C in der BET-Gleichung ist, desto genauer ist in der Regel die Einpunkt-Methode. Für Isothermen mit C -Werten grösser als ca. 50 kann die Einpunkt-Methode im allgemeinen mit guter Genauigkeit angewendet werden.

Neben der BET-Methode sind eine Reihe von weniger gebräuchlichen empirischen Methoden für die Isothermenanalyse vorgeschlagen worden [11]. In der Praxis Anwendung gefunden hat insbesondere die Schichtdickenmethode, (« t -Methode») von Lippens und de Boer [14], welche eine einfache Interpretation der Isothermen ermöglicht. Aus dem auf einer Oberfläche bekannter Grösse S adsorbierten Adsorbatvolumen kann die mittlere Schichtdicke des Adsorbates $t = V_a/S$ ermittelt werden. Die genannten Autoren beobachteten bei Stickstoffadsorptionsmessungen, welche an verschiedenen nicht porösen Feststoffen durchgeführt wurden, dass eine gemeinsame Kurve $t(P/P_s)$ erhalten wird, was bedeutet, dass die Schichtdicke t praktisch unabhängig vom Feststoffmaterial ist und lediglich vom Relativdruck und der geometrischen Anordnung der Moleküle in der Schicht abhängt. Dieser Befund war die Basis für die Entwicklung der « t -Methode», bei welcher die adsorbierte Gasmenge V_a in Funktion der mittleren statistischen Adsorbatschichtdicke t aufgetragen wird. Mehrere Autoren [11] haben Werte für die statistische Adsorbatschichtdicke in Funktion des Relativdruckes veröffentlicht, wobei allerdings je nach postulierter geometrischer Anordnung der Moleküle in der Adsorbatschicht unterschiedliche Werte vorgeschlagen werden. In der Praxis haben sich die von Lippens und de Boer [14] angegebenen t -Werte bewährt. Ein brauchbarer analytischer Ausdruck für die Schichtdicke t in Funktion des Relativdruckes wurde von Halsey [16] formuliert [Gleichung (7)], dabei entspricht t_m der Dicke der monomolekularen Schicht.

$$t = t_m \left[\frac{5}{\ln(P_s/P)} \right]^{1/3} \tag{7}$$

Nach Lippens und de Boer [15] beträgt $t_m = 0.35$ nm, während Shull [17] einen Wert von 0.43 nm für t_m angibt. Für den Bereich niedrigen Relativdruckes, d. h. kleiner t -Werte wird in der $V_a(t)$ -Darstellung der Stickstoffadsorption für die meisten Feststoffe eine Gerade durch den Ursprung erhalten (vgl. Abb. 5 und 6), deren Steigung gemäss Gleichung (8) ein Mass für die Oberfläche S_t ist.

$$S_t = 15.5 V_a/t \tag{8}$$

Bei höheren Relativdrücken (höhere t -Werte) können bei bestimmten Feststoffen Abweichungen von der Geraden auftreten. Man kann prinzipiell zwei verschiedene Fälle unterscheiden, es kann in einem bestimmten Relativdruckbereich entweder mehr ($V_a(t)$ -Kurve nach oben gebeugt) oder weniger ($V_a(t)$ -Kurve nach unten geneigt)

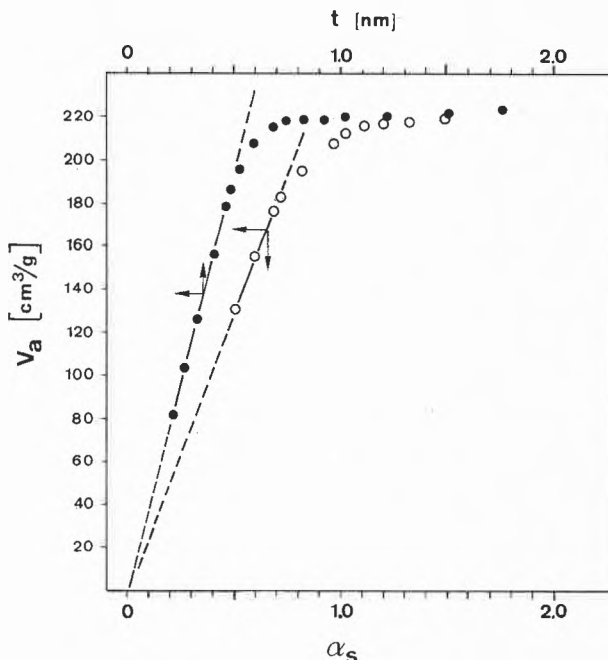


Abb. 5: « t »- und « α_s »-Darstellung der Stickstoffadsorption auf engporigem Silikagel (vgl. Isotherme Abb. 3).

Adsorbat aufgenommen werden als der statistischen Adsorbatschichtdicke t (Gerade in $V_a(t)$ -Darstellung) entspricht. Das Aufnehmen von mehr Adsorbat kann durch die in gewissen Porentypen (z. B. durchgehende zylindrische Poren) bei höheren Relativdrücken auftretende Kapillarkondensation erklärt werden. Im Falle, dass sich die $V_a(t)$ -Kurve nach unten neigt (vgl. Abb. 5), ist dies meist darauf zurückzuführen, dass der Feststoff Mikrorisse oder Mikroporen aufweist. Die Mikrorisse oder Mikroporen werden mit zunehmender Adsorbat-

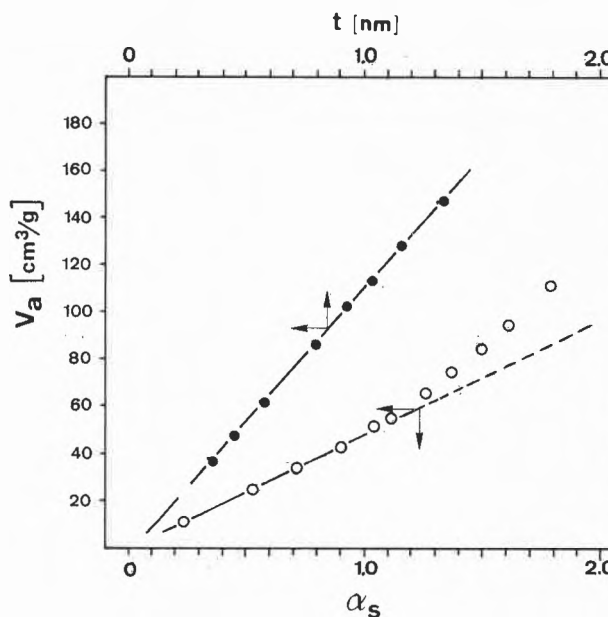


Abb. 6: « t »- und « α_s »-Darstellung der Stickstoffadsorption auf Cu/SiO₂-Katalysator (vgl. Isotherme Abb. 4).

schichtdicke (zunehmendem Relativdruck) sukzessive aufgefüllt, ohne dass Kapillarkondensation eintritt. Die Oberfläche in solchen Poren ist hernach für das Adsorbat nicht mehr zugänglich, was zur erwähnten Neigung der $V_a(t)$ -Kurve führt. Die Schichtdickenmethode bietet somit neben der Oberflächenbestimmung auch die Möglichkeit, gewisse Aussagen über die im Feststoff vorhandenen Porentypen machen zu können.

Im gemeinsamen Gültigkeitsbereich $0.05 < P/P_s < 0.30$ wird häufig eine gute Übereinstimmung zwischen den Oberflächen, welche mit der «BET-Methode» (S_{BET}) und der « t -Methode» (S_t) bestimmt werden, erhalten [18].

Eine weitere, in der Praxis häufig angewendete empirische Methode zur Interpretation der Adsorption, die sog. « α_s -Methode» wurde von Sing [19, 20] vorgeschlagen. Bei dieser Methode wird die auf dem Feststoff adsorbierte Gasmenge V_a in Funktion eines Parameters α_s aufgetragen, welcher dem bei gleichem Relativdruck auf einer nichtporösen Referenzprobe gemessenen Verhältnis $V_a/V_a(0.4)$ entspricht. $V_a(0.4)$ bedeutet dabei das adsorbierte Gasvolumen bei einem Relativdruck von 0.4. Mit Stickstoff tritt bei 77 K die Bildung einer monomolekularen Schicht und das Füllen von Mikroporen (Porenweite < 2 nm) bei einem Relativdruck von $P/P_s < 0.4$ auf. Die « α_s -Methode» eignet sich unter anderem auch dazu, das Vorhandensein von Mikroporen zu verifizieren. Im Falle des Vorhandenseins von Mikroporen tritt in der $V_a(\alpha_s)$ -Darstellung im niedrigen Relativdruckbereich eine gekrümmte Kurve auf (Abb. 5). Für Stoffe ohne wesentlichen Mikroporenanteil wird im niedrigen Relativdruckbereich in der $V_a(\alpha_s)$ -Darstellung eine Gerade erhalten (vgl. Abb. 6), aus deren Steigung die Oberfläche S_a gemäss Gleichung (8) berechnet werden kann.

$$S_a = K \cdot V_a / \alpha_s \quad (8)$$

Die Konstante K wird in der Regel durch Referenzmessungen an Proben gleichen Materials mit bekannter BET-Oberfläche bestimmt. Für Silikagel wird in der Literatur [21] ein Wert von 2.89 angegeben.

Bis zu einem Relativdruck von ca. 0.4 ($\alpha_s = 1$) lassen sich die $V_a(\alpha_s)$ -Darstellungen von porenfreien Stoffen und solchen, die im wesentlichen nur Meso-(2 nm–50 nm) und Makroporen (> 50 nm) aufweisen, normalerweise nicht unterscheiden, so dass für die Gesamtoberfläche mit der «BET» und der « α_s »-Methode mehr oder weniger vergleichbare Werte erhalten werden, wie die nachfolgende Zusammenstellung der für die beiden Beispiele (Abb. 3 und 4) ermittelten spezifischen Gesamtoberflächen bestätigt:

engporiger Silikagel:

$$S_{\text{BET}} = 728 \text{ m}^2/\text{g}; S_a = 693 \text{ m}^2/\text{g}; S_t = 606 \text{ m}^2/\text{g}$$

Cu/SiO₂-Katalysator:

$$S_{\text{BET}} = 131 \text{ m}^2/\text{g}; S_a = 125 \text{ m}^2/\text{g}; S_t = 168 \text{ m}^2/\text{g}$$

Messmethoden:

Um die auf dem Feststoff adsorbierte Gasmenge zu messen, werden verschiedene Methoden angewandt [7, 11], wobei die volumetrischen und die gravimetrischen Methoden am gebräuchlichsten sind. Daneben haben sich vor allem für Chemisorptionsmessungen die sog. Strömungsmethoden bewährt.

Bei den volumetrischen Methoden wird die adsorbierte Gasmenge durch Messung der Druckerniedrigung des Adsorbatgases im System bestimmt. Verschiedene Apparaturen, sowie das experimentelle Vorgehen sind in der Literatur [7, 11, 22] eingehend beschrieben worden.

Zur gravimetrischen Messung werden entweder Quarzfederwaagen oder handelsübliche elektronische Mikrowaagen [23] verwendet, welche das kontinuierliche Aufzeichnen des Probengewichtes ermöglichen.

Die Strömungsmethoden kann man prinzipiell in zwei Typen aufteilen, nämlich die kontinuierliche- und die Puls-Methode. Bei der kontinuierlichen Strömungsmethode [24, 25] lässt man ein Gasgemisch, bestehend aus Träger- und Adsorbatgas über den Feststoff strömen und misst die Adsorbatgaskonzentration vor und nach dem Feststoff mit einem geeigneten Detektor (z. B. Wärmeleitfähigkeitszellen). Aus der Differenz der beiden Detektorsignale kann mit Hilfe von Eichmessungen die adsorbierte Gasmenge bestimmt werden.

Im Gegensatz zur kontinuierlichen Methode wird bei der Puls-Methode [26, 27] das Adsorbatgas diskontinuierlich (pulsartig) in den kontinuierlichen Trägergasstrom eingeschleust. Auch hier wird die adsorbierte Gasmenge durch Messen der Adsorbatgaskonzentration im Trägergasstrom vor und nach dem Kontakt mit dem Feststoff bestimmt. Die Puls-Methode hat in der industriellen Praxis vor allem für selektive Adsorptionsmessungen (z. B. Bestimmung der metallischen Oberfläche) grosse Anwendung gefunden, da sie sich wesentlich schneller durchführen lässt, als die volumetrischen und gravimetrischen Messungen. Allerdings sollten die Resultate von solchen dynamischen Messungen überprüft werden, da mit der dynamischen Methode nicht unbedingt Gleichgewichtswerte (Isothermenwerte) gemessen werden.

Probenvorbehandlung:

Die Probenvorbehandlung d. h. das Entfernen von auf der Probe adsorbierten Verunreinigungen, ist bei der Oberflächenbestimmung durch Gasadsorption von entscheidender Bedeutung. Zu diesem Zweck wird die Probe unter Vakuum oder in gewissen Fällen in einer Inertgasatmosphäre ausgeheizt. Die Entfernung von Verunreinigungen ist umso vollständiger, je höher die gewählte Temperatur und das Vakuum sind. Allerdings können schon bei Temperaturen weit unterhalb des Schmelzpunktes des betreffenden Materials Oberflächenveränderungen, z. B. durch Sintern, auftreten. Deshalb müssen optimale Ausheizbedingungen oft experimentell anhand des Maximums des Oberflächenwertes festgestellt werden. Für Physisorptionsmessungen an anorganischen

Katalysatormaterialien sind Ausheiztemperaturen zwischen 150–200 °C geeignet. Für Chemisorptionsmessungen müssen die Feststoffe oft bei wesentlich höheren Temperaturen ausgeheizt werden.

Kapillarkondensation – Bestimmung der Mesoporengrößenverteilung

Bei der Adsorption eines Gases an einem porösen Feststoff wird die Adsorption an der Oberfläche oft durch Kondensationsvorgänge in den Poren überlagert. Dabei unterscheidet man zwischen der Kondensation in Mikroporen (Porenweite $d < 2$ nm) und der eigentlichen Kapillarkondensation, welche in Mesoporen auftritt. Zur Bestimmung des Porenvolumens und der Porengrößenverteilung von Mikroporen haben Brunauer und Mitarbeiter [28] die «t-Methode» modifiziert. Dabei wird die Größenverteilung der Mikroporen aus der Verminderung des Anstieges der Geraden in der $V_a(t)$ -Darstellung ermittelt. Bis zu einem Relativdruck von etwa 0.4 lassen sich die Stickstoff-Isothermen in der $V_a(t)$ -Darstellung von porenfreien und Feststoffen mit Meso- und Makroporen (aber nicht Mikroporen) normalerweise kaum unterscheiden.

Die Isotherme in Abb. 4 zeigt eine Hysterese, d. h. eine Aufspaltung in einen Adsorptions- und Desorptionsast. Der Hystereseteil der Isothermen beinhaltet Information über die Mesoporen. Es besteht eine Beziehung zwischen dem Isothermen-Verlauf und der Isothermen-Lage zur Porengeometrie aufgrund von Kondensations- und Verdampfungserscheinungen, welche sich durch die Kapillarkondensationsgleichung von Kelvin [7] beschreiben lassen:

$$r = - \frac{2 \sigma \cdot V_{\text{mol}} \cdot \cos \theta}{RT \ln(P/P_s)} \quad (9)$$

Dabei ist r der mittlere Radius des Flüssigkeitsmeniskus (vgl. Abb. 7) σ die Oberflächenspannung und V_{mol} das molare Volumen der kondensierten Phase, R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur und θ der Kontaktwinkel zwischen der kondensierten Phase und der Feststoffoberfläche.

Der mittlere Radius des Flüssigkeitsmeniskus r ergibt sich aus den beiden Hauptradien r_1 und r_2 der Flüssigkeitsoberfläche in einer geraden Kapillare (vgl. Abb. 7) gemäss Gleichung (10).

$$\frac{2}{r} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad (10)$$

Aus Abb. 7 und Gleichung (10) geht hervor, dass für die Kondensation (Adsorptionsast der Isothermen) nur r_1 von Bedeutung ist, während für das Verdampfen (Desorptionsast) sowohl r_1 und r_2 einen Einfluss ausüben. Eine durchgehende zylindrische Mesopore füllt sich mit Kondensat wenn $r = 2 r_1$ ist und leert sich wenn $r = r_1 = r_2$ ist. Wie Abb. 7 zeigt, ist bei der Ermittlung des Porenradius r_p mit der Kelvingleichung die Adsorbatschichtdicke t zu berücksichtigen, welche mit Gleichung (7) berechnet werden kann. Der Mesoporenradius r_p kann entweder mit Hilfe der Daten aus dem Adsorption-

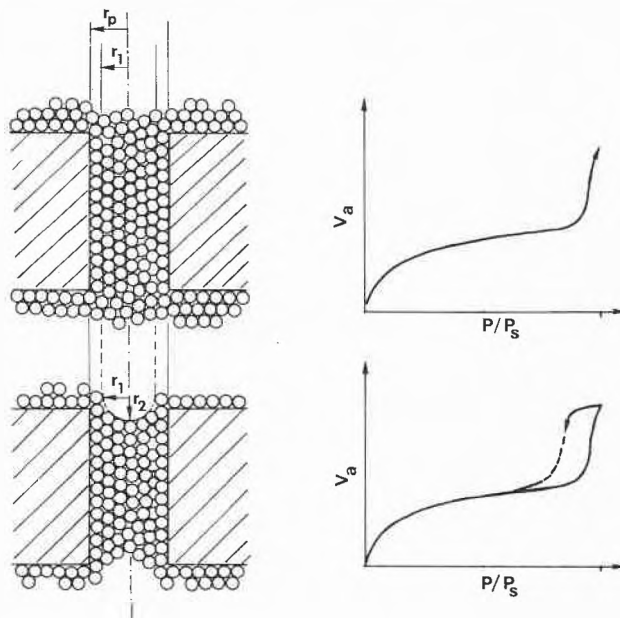


Abb. 7: Stickstoff-Adsorption und Desorption in durchgehender zylindrischer Mesopore.

ast [Gleichung (11)] oder jenem aus dem Desorptionsast [Gleichung (12)] der Isothermen mit der Kelvin-Gleichung bestimmt werden.

$$r_p = - \frac{\sigma \cdot V_{\text{mol}} \cdot \cos \theta}{RT \ln(P/P_s)_a} + t \quad (11)$$

$$r_p = - \frac{2 \sigma V_{\text{mol}} \cdot \cos \theta}{RT \ln(P/P_s)_d} + t \quad (12)$$

Eine Vereinfachung der Gleichungen (11) und (12) ergibt sich dadurch, dass angenommen wird, dass der Kontaktwinkel $\theta = 0$ ist. Diese Annahme scheint bei vollständiger Benetzung und gefüllter Pore, d. h. für das Verdampfen (Desorptionsast) sinnvoll, ist aber für den Kondensationsvorgang (Adsorptionsast) umstritten.

Die Frage, ob sich für die Berechnung der Mesoporengrößen der Adsorptions- oder Desorptionsast besser eignet, ist bis heute noch nicht eindeutig beantwortet. Sie lässt sich sicher nur dann exakt beantworten, wenn die Geometrie der Poren bekannt ist. Falls sich die Porenform in geeigneter Weise mit Hilfe der Kelvingleichung beschreiben lässt, sind die Porenradien, welche aus dem Adsorptions- bzw. Desorptionsast ermittelt werden, vergleichbar.

Bei symmetrischer Porengeometrie ermöglicht die Berechnung der Mesoporengrößenverteilung aus Adsorptions- oder Desorptionsdaten eine einfache Bestimmung der Mesoporenoberfläche. Dabei wird das bei Änderung des Relativdruckes adsorbierte oder desorbierte Gasvolumen der Isothermen entnommen und Gleichungen (11) oder (12) angewandt, um den entsprechenden Mesoporenradius zu berechnen. Der Oberflächenbeitrag der verschiedenen Porengrößen und damit die Mesoporenoberfläche kann dann bei Annahme einer bestimmten Porengeometrie aus der erhaltenen Porenradienverteilung ($\sum \Delta V_p = f(r_p)$) ermittelt werden. Die schrittweise

durchgeführten Rechenverfahren zur Ermittlung der Porenradienverteilung und der Mesoporenoberfläche werden in verschiedenen Arbeiten [7, 22, 29–31] näher beschrieben. Ein in der Praxis häufig angewandtes Rechenverfahren wurde von *Pierce* [30] vorgeschlagen. Abb. 9 zeigt die mit diesem Verfahren berechnete integrale- und differentielle Porenradienverteilung für den als Beispiel benützten Cu/SiO₂-Katalysator (vgl. Isotherme Abb. 4). Die mit dem obigen Verfahren berechnete Mesoporenoberfläche des Katalysators beträgt 99 m²/g und ist somit erwartungsgemäss beträchtlich kleiner als die gemessene BET-Oberfläche ($S_{\text{BET}} = 131 \text{ m}^2/\text{g}$). Eine kritische Betrachtung der Auswertmethoden für Isothermen im Mesoporenbereich wurde kürzlich von *Broekhoff* [32] veröffentlicht.

Oft wird das Fehlen einer Hysterese in der Isothermen dahingehend interpretiert, dass keine Mesoporen vorhanden sind.

Dieser Schluss ist nicht eindeutig, da verschiedene an einem Ende geschlossene Mesoporentypen (z. B. halbkugelige, kegelförmige und keilförmige Poren) Isothermen ohne Hysteresen ergeben [33]. Ein sicherer Nachweis für das Vorhandensein oder Fehlen von Mesoporen liefert in solchen Fällen die Quecksilber- porosimetrie. Eine geschlossene Theorie über die Hysterese liegt bis heute nicht vor, dies vermutlich vor allem wegen der Komplexität der Querverbindungen zwischen den Poren, wie sie z. B. bei Katalysatormaterialien meist vorhanden ist.

Verschiedene Hystereseformen wurden von *de Boer* [34] klassifiziert und mit der Porengeometrie in Verbindung gebracht. Die Praxis zeigt aber, dass Aussagen bezüglich der Porengeometrie aufgrund von Hystereseformen nur in wenigen Fällen eindeutig sind.

Selektive Adsorption, Titration – Metalloberfläche, Metallpartikelgrösse, Dispersionsgrad

Im Gegensatz zur Messung der Gesamtoberfläche kann die Bestimmung der Oberfläche einer Komponente des Katalysators (meist Metalloberfläche) nur mit Hilfe selektiver Adsorption (Chemisorption) durchgeführt werden. Das Prinzip der selektiven Oberflächenmessung durch Chemisorption ist ähnlich wie jenes der Messung der Gesamtoberfläche mit Physisorption. Es wird entweder volumetrisch, gravimetrisch oder mit der dynamischen Strömungsmethode die Gasmenge bestimmt, welche benötigt wird, um die Oberfläche einer Komponente des Feststoffes mit einer monomolekularen Schicht zu bedecken. Aus der gemessenen adsorbierten Gasmenge kann hernach bei Kenntnis des stöchiometrischen Faktors des Chemisorptionsvorganges die Anzahl zugänglicher Oberflächenatome (N_s) der Komponente (meist Metall) gemäss Gleichung (13) berechnet werden.

$$N_s = \frac{V_m \cdot N_A \cdot X_m}{V_{\text{mol}}} \quad (13)$$

Dabei entsprechen V_m dem Volumen der chemisorbierten monomolekularen Schicht; V_{mol} dem Molvolumen des Adsorbates; N_A der Avogadro'schen Zahl, und X_m dem

mittleren stöchiometrischen Faktor. Der mittlere stöchiometrische Faktor X_m gibt an, wieviel Oberflächenatome der Komponente durch ein Adsorbatmolekül bei der Chemisorption bedeckt werden.

Aus der durch Gleichung (13) gegebenen Anzahl zugänglicher Oberflächenmetallatome (N_s) lässt sich bei Kenntnis des Gewichtsanteiles des Metalles auf dem Katalysator der «Dispersionsgrad» γ des Metalles, d. h. das Verhältnis der Oberflächenatome zur gesamten Anzahl Metallatome N_T (Volumen + Oberflächenatome) berechnen.

$$\gamma = \frac{N_s}{N_T} \quad (14)$$

Der Dispersionsgrad ist eine sehr wichtige Charakterisierungsgrösse von Metall-Trägerkatalysatoren, da er die Selektivität wie auch die Aktivität des Katalysators beeinflussen kann.

Obwohl sich die Chemisorption im Gegensatz zur Physisorption auf eine monomolekulare Schicht beschränkt, sind die Kriterien für das Vorhandensein einer solchen Schicht im Falle der Chemisorption nicht unbedingt eindeutiger. Dies deshalb, weil es öfters schwierig ist, zwischen chemisorbiertem und physisorbiertem Adsorbat zu unterscheiden, insbesondere dann, wenn die chemisorptive Bindung mit der Feststoffoberfläche schwach ist.

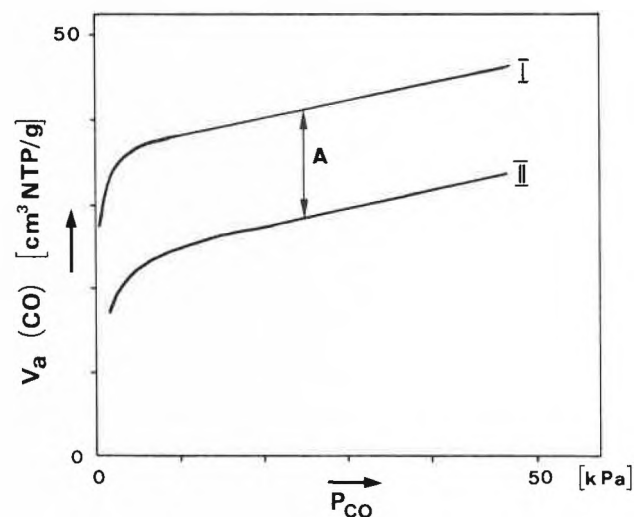


Abb. 8: Ermittlung des chemisorbierten Anteiles bei Adsorptionsmessungen. Beispiel: CO-Adsorption an trägergebundenem Eisenkatalysator.

Am Beispiel eines trägergebundenen Eisenkatalysators (vgl. Abb. 8) soll das Vorgehen, wie es erstmals von *Emmett* und *Brunauer* [35] angewandt wurde, erläutert werden. Als Adsorbat verwendeten die Autoren Kohlenmonoxid. Zuerst wird bei 90 K CO adsorbiert, bei dieser Temperatur wird CO sowohl physis- wie auch chemisorbiert (Isotherme I in Abb. 8). Hernach wird die Katalysatorprobe bei ca. 195 K eine gewisse Zeit evakuiert, wobei der physisorbierte Anteil des Adsorbates von der Ober-

fläche desorbiert. Nun wird erneut eine Isotherme gemessen (Isotherme II), welche dem physisorbierten Anteil des Adsorbats entspricht. Im gegebenen Fall führt wiederholtes Evakuieren bei 195K und Messen der Isotherme zu einer reproduzierbaren Isotherme II. Die chemisorbierte Menge CO wird aus der Differenz A der beiden Isothermen ermittelt (vgl. Abb. 8).

In der Literatur [36] sind für verschiedene Metalle ausgearbeitete Chemisorptionsmethoden zu finden, meist werden H_2 , CO, O_2 weniger häufig N_2O und andere Adsorbatgase verwendet. An dieser Stelle soll vor allem auf die verschiedenen Faktoren, welche die Genauigkeit der Chemisorptionsmethoden beeinflussen, eingegangen werden. Solche Faktoren sind verknüpft mit dem stöchiometrischen Faktor, der kristallographischen Oberflächenheterogenität, der Anwesenheit eines Trägermaterials, der möglichen Absorption oder Inkorporation des Adsorbates im Metall, der Rekonstruktion der Oberflächenatome während des Chemisorptionsvorganges, sowie mit den auf der Oberfläche adsorbierten Verunreinigungen.

Der «stöchiometrische Faktor» bietet in der Regel wenig Schwierigkeiten, wenn H_2 als Adsorbatgas verwendet wird, an den katalytisch wichtigen Übergangsmetallen wird H_2 im allgemeinen dissoziativ, d. h. mit einem stöchiometrischen Faktor von 2 (auf das H_2 -Molekül bezogen) chemisorbiert, was durch zahlreiche Arbeiten abgesichert ist. Hingegen treten mit den übrigen erwähnten Adsorbatgasen öfters Schwierigkeiten bezüglich des stöchiometrischen Faktors auf, da die Moleküle je nach Oberflächengeometrie unterschiedlich chemisorbiert werden können. So zeigt z. B. das Infrarotspektrum von CO, welches auf Pd/SiO₂ chemisorbiert ist, öfters zwei verschiedene Absorptionsbanden für die CO-Streckschwingung, nämlich jene, welcher der Form Pd-C-Pd und jene, welcher Pd=C=O entspricht. Da die Oberflächengeometrie von Metallpartikeln im Partikelgrößenbereich < 10 nm meist abhängig von der Partikelgröße wird, tritt in solchen Fällen öfters auch eine Abhängigkeit des stöchiometrischen Faktors von der Partikelgröße ein. Ein Beispiel dafür stellt die für die Chemisorption von CO auf einen trägergebundenen Platinkatalysator beobachtete Zunahme des stöchiometrischen Faktors von 1 zu 2 mit steigender Partikelgröße dar [37]. Bei Metallpartikel, grösser als ca. 10 nm, wie sie auf industriellen Katalysatoren häufig vorkommen, tritt dieser Partikelgrösseneinfluss allerdings kaum auf und es kann meist mit der Annahme konstanter Stöchiometrie gearbeitet werden.

Der Wert des stöchiometrischen Faktors X_m kann z. B. durch Chemisorptionsmessungen an Metallpulvern mit bekannter BET-Oberfläche bestimmt werden. Eine weitere Methode besteht darin, dass aus der gemessenen Metalloberfläche des Metall-Trägerkatalysators unter Annahme einer bestimmten regulären geometrischen Form der Metallpartikel (z. B. Kugel, Würfel) die Partikelgröße berechnet wird und diese hernach mit jener welche durch Röntgendiffraktionslinienverbreiterung

oder Elektronenmikroskopie ermittelt wurde, verglichen wird.

Ein weiterer Faktor, welcher die Berechnung der Metalloberfläche aus Chemisorptionsmessungen beeinträchtigt, ist die Ungewissheit bezüglich der kristallographischen Oberflächenheterogenität der dispergierten Metallpartikel. Mit Gleichung (13) kann wohl die Anzahl zugänglicher Oberflächenmetallatome berechnet werden, um daraus aber die gewünschte Metalloberfläche zu erhalten, muss bekannt sein, wieviele Atome pro Flächeneinheit (Φ_s) vorhanden sind. Auf einer idealen Einkristallebene ist Φ_s klar definiert, hingegen nicht bei Metallpartikeln, an deren Oberfläche verschiedene kristallographische Ebenen exponiert sind. Um die aufgezeigte Schwierigkeit zu umgehen, wird meist angenommen, dass die drei wichtigen Ebenen in gleicher Anzahl vorhanden sind, d. h. (111), (100), (110) bei kubisch flächenzentrierten- und (110), (100), (211) bei kubisch raumzentrierten Metallen. Auf diese Weise erhält man für die Anzahl Atome pro m² Oberfläche für flächenzentrierte Metalle (z. B. Ni, Pd) $\Phi_s = 1.91 \cdot 10^{18}/a^2$ und für raumzentrierte Metalle (z. B. Fe, W) $\Phi_s = 1.35 \cdot 10^{18}/a^2$, wobei a die Gitterkonstante in nm bedeutet. Die spezifische Metalloberfläche S_M (m²/g) eines trägergebundenen Metallkatalysators berechnet sich somit gemäss Gleichung (15), wobei N_s der Anzahl zugänglicher Metalloberflächenatome pro Gramm Katalysator entspricht und mit Gleichung (13) berechnet werden kann.

$$S_M = \frac{N_s}{\Phi_s} \quad (15)$$

Die Präsenz eines Trägermaterials oder anderer Komponenten kann die chemisorptive Messung der metallischen Oberfläche beeinträchtigen, da Chemisorptionsvorgänge meist nicht absolut selektiv sind und somit ein Teil des Adsorbates auf dem Träger oder anderen Komponenten chemisorbiert wird. So können z. B. die häufig verwendeten Adsorbatgase H_2 , O_2 und CO auf Silikagel und Aluminiumoxidträgermaterialien in störendem Masse chemisorbiert werden. [38.]

Aus diesem Grund ist es in Mehrkomponenten-Systemen unerlässlich, die Chemisorption an anderen Komponenten zu überprüfen und nötigenfalls Korrekturen bezüglich der chemisorbierten Gasmenge auf diesen Komponenten vorzunehmen.

Einige Metalle haben die Eigenschaft, dass sie H_2 absorbieren (z. B. Ni, Co, Fe, Mn, Pt, Mo) oder sogar mehr oder weniger stabile Metallhydride bilden (z. B. Ti, Ta, V), dies kann die Anwendung von H_2 zur Chemisorptionsmessung in gewissen Fällen beeinträchtigen, oder gar verunmöglichen.

Eine andere Erscheinung, die insbesondere bei der Chemisorption von H_2 an Metall-Träger-Katalysatoren auftreten kann, ist der sog. «Spillover Effect», darunter versteht man die Beobachtung, dass ursprünglich auf der metallischen Oberfläche dissoziativ chemisorbierter Wasserstoff auf das Trägermaterial migriert. Klassische Beispiele für das Auftreten eines Effektes dieser Art

stellen die auf Aktivkohle gebundenen Platinkatalysatoren dar.

Im allgemeinen ist die chemisorptive Bestimmung der Oberfläche von Übergangsmetallen mit Wasserstoff zuverlässiger, als jene mit Sauerstoff und Kohlenmonoxid, da die Kriterien für die monomolekulare Bedeckung, sowie der stöchiometrische Faktor für die letzteren beiden Gase meist mit grösserer Unsicherheit behaftet sind. Bei der Anwendung der Chemisorption von Sauerstoff treten bei verschiedenen Übergangsmetallen Probleme bezüglich der Limitierung des Chemisorptionsvorganges auf die äusserste atomare Schicht der Metalloberfläche auf (korrosive Chemisorption), was das Kriterium für die monomolekulare Bedeckung stark erschwert. Ebenso ist der stöchiometrische Faktor oft abhängig vom Bedeckungsgrad, der Temperatur und der Partikelgrösse, was bei der Anwendung von Sauerstoff abgeklärt werden sollte.

Die Kohlenmonoxid-Chemisorption wird für einige Übergangsmetalle routinemässig angewandt, dennoch gilt es auch hier die Unsicherheit insbesondere bezüglich des «stöchiometrischen Faktors» zu beachten. Ebenso muss darauf geachtet werden, dass die CO-Chemisorption auf Übergangsmetallen nicht bei Bedingungen durchgeführt wird, welche zur Bildung von flüchtigen Metallkarbonylen führt. Nickelcarbonyl z.B. kann durch Überleiten von CO über feindispersiertes Nickel bei 1 bar und 360 K gebildet werden.

Neben diesen direkten Chemisorptionsmethoden zur Bestimmung der metallischen Oberfläche werden für dispersiertes Platin [39] und Palladium [40] auch indirekte, sog. «Titrationsmethoden» angewendet. Das Prinzip dieser Titrationsmethoden besteht darin, auf dem Metall vorgängig chemisorbiertes Gas durch Reaktion mit einem anderen Gas zu «titrieren». Für die Bestimmung der Oberfläche von dispersiertem Platin wird meist O₂ vorgängig chemisorbiert und hernach mit H₂ gemäss der Reaktionsgleichung (16) titriert.



Das Wasser, welches bei der Titration entsteht, wird in der Regel auf dem Träger adsorbiert. Als Alternative wird manchmal auch die H₂-Chemisorption und nachträgliche Titration mit O₂ gemäss Gleichung (17) angewandt.



Als Vorteil der Titrationsmethode gegenüber der direkten H₂-Chemisorption wird manchmal die aufgrund der Stöchiometrie (3H-Atome pro Platinatom) grössere Sensitivität der Messung angegeben. Dies ist allerdings kein entscheidender Vorteil, denn mit dreifacher Probemenge erhält man mit der direkten H₂-Chemisorption dieselbe Sensitivität. Da die obigen Titrationsmethoden einige Unsicherheiten [Stöchiometrie, Einfluss der Probenbehandlung, Reversibilität der Reaktionen (16) und (17)]

aufweisen, ist in den meisten Fällen die direkte Chemisorption von H₂ vorzuziehen. Allerdings gibt es auch Fälle, in denen die Titrationsmethoden Vorteile bieten, nämlich dann, wenn die Proben wegen möglichen Sintereffekten bei tieferen Temperaturen vorbehandelt werden müssen. Die Methode der direkten Chemisorption von H₂ benötigt eine Vorbehandlung des Katalysators bei höheren Temperaturen, da der von der Reduktion zurückgebliebene H₂ vor der Messung desorbiert werden muss.

Auf die titrimetrische Bestimmung azider Zentren soll hier nicht eingegangen werden. Eine umfassende Beschreibung dieser Methoden findet sich in [41].

Pyknometrie – Porenvolumen, wahre und scheinbare Dichte

Die wahre und die scheinbare Dichte eines Katalysators sind Charakterisierungsgrössen, die von den Katalysatorherstellern oft angegeben werden. Die wahre Dichte gibt die Dichte des Materials an, aus dem der poröse Feststoff aufgebaut ist, während die scheinbare Dichte durch die äusseren Abmessungen und das Gewicht des Feststoffes gegeben ist. Sind die wahre (ρ_w) und die scheinbare Dichte (ρ_s) bekannt, so lässt sich mit Gleichung (18) das spezifische Porenvolumen V_P berechnen.

$$V_P = \frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_w} \quad (18)$$

Sowohl die wahre wie auch die scheinbare Dichte werden pyknometrisch, d. h. durch Messen des durch den Feststoff verdrängten Gas- oder Flüssigkeitsvolumens bestimmt. Die wahre Dichte wird meist mit Helium gemessen, da dieses einen effektiven atomaren Durchmesser von lediglich ca. 0,2 nm aufweist und so auch in extrem kleine Poren eindringt. Bei der Messung muss darauf geachtet werden, dass keine Adsorption des Helium auftritt, was durch Messen bei höheren Temperaturen vermieden werden kann. Die scheinbare Dichte wird durch analoge Verdrängungsmessung mit Quecksilber bestimmt. Oft wird als Charakterisierungsgrösse auch noch die in der Praxis wichtige Schüttdichte angegeben, welche festlegt, wieviel Katalysator pro Einheitsvolumen im Reaktor Platz findet. Auch diese Grösse wird mit Hilfe einer Verdrängungstechnik gemessen.

Porosimetrie – Porengrössenverteilung im Bereich Meso-Makroporen, Porenvolumen

Die Quecksilber-Posimetrie dient zur Messung der Porengrössenverteilung im Meso- und Makroporenbereich. Das Prinzip der Messung beruht darauf, dass der Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und einem nicht-benetzbaren Feststoff grösser als 90° ist, so dass das Quecksilber nur unter Anwendung von Druck in die Poren eindringt. Gleichung (19) gibt die Beziehung zwischen erforderlichem Druckgradienten und dem Porendurchmesser an, wobei angenommen wird, dass die Poren zylindrisch sind.

$$P = - \frac{2\sigma}{r_p} \cos \theta \quad (19)$$

Für viele nichtbenetzbare Feststoffe variiert der Kontaktwinkel zwischen 110° und 140° . Untersuchungen an einer Reihe industrieller Katalysatoren haben einen mittleren Kontaktwinkel von ca. 130° ergeben [42].

Die Bestimmung der Porengrößenverteilung erfordert die Messung der Quecksilbermenge, welche bei einem bestimmten Druck in das Porengefüge eindringt. Mehr oder weniger automatisierte Apparate für diese Messung sind im Handel erhältlich, wobei die oberste Limite bezüglich des anwendbaren Druckes bei ca. 3500 bar liegt, was unter der Annahme eines Kontaktwinkels von 130° einem Porendurchmesser von ca. 4 nm entspricht. Bei der Anwendung solch hoher Drücke muss die Kompressibilität des Quecksilbers berücksichtigt werden, was durch Blindmessungen (ohne Probe) geschieht.

In der Praxis wird die Quecksilberporosimetrie meist im Porengrößenbereich ca. 5–15000 nm angewendet. Im Bereich, welcher sowohl der Kapillarkondensation, wie auch der Quecksilber-Porosimetrie zugänglich ist, kann

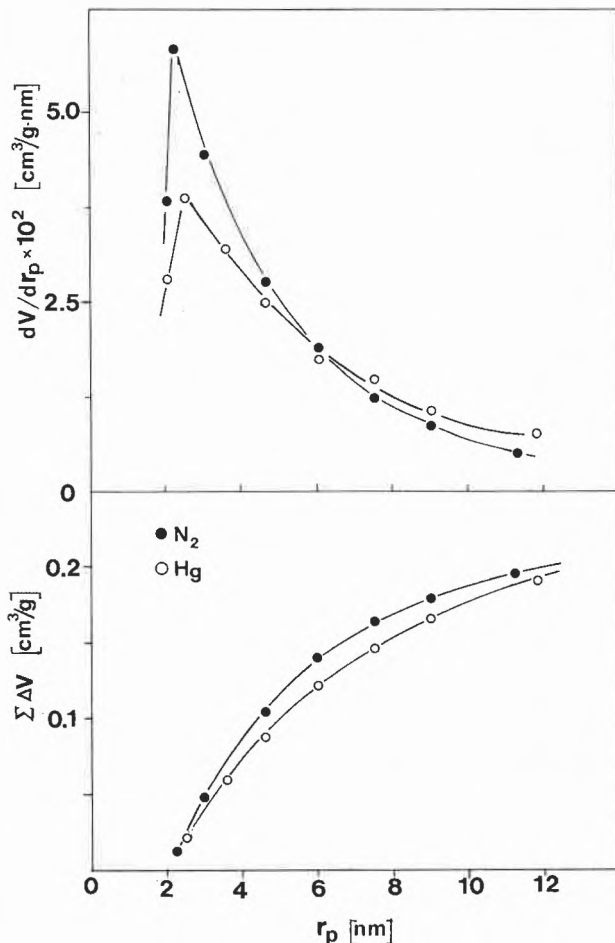


Abb. 9: Integrale und differentielle Porenradienverteilung des Cu/SiO_2 -Katalysators (vgl. Isotherme Abb. 4) ausgewertet mit der Methode von Pierce [30]. Zum Vergleich sind die entsprechenden Porenradienverteilungen, welche mit der Hg-Porosimetrie gemessen wurde, eingezeichnet.

öfters eine relativ gute Übereinstimmung der ermittelten Porengrößenverteilung festgestellt werden [42], was bei den z.T. rigorosen Annahmen (Kontaktwinkel, Porengeometrie), welche bei der Auswertung der Daten mit beiden Messmethoden gemacht werden, zumindest erstaunt. Abb. 9 zeigt als Beispiel die für den Cu/SiO_2 -Katalysator (vgl. Abb. 4) mit der Kapillarkondensation und der Quecksilber-Porosimetrie ermittelten integralen und differentiellen Porenradienverteilungen.

Für die Berechnung der Oberfläche aus Porosimetrie-Daten sind verschiedene Modelle bekannt. Goodsel [43] gibt für die Berechnung der spezifischen Oberfläche unter der Annahme zylindrischer Poren Gleichung (20) an (m = Probengewicht).

$$S_p = \frac{2}{m} \int_0^{V_p} \frac{dV}{r_p} \quad (20)$$

Die Grösse $\int_0^{V_p} \frac{dV}{r_p}$ wird durch Integration der Poren radienverteilungskurve erhalten. Neben diesem «Zylindermodell» werden auch andere geometrische Modelle für die Poren angewendet. Eine Auswertmethode, in welcher keine Annahmen bezüglich einer bestimmten Porengeometrie gemacht werden, haben Rootare und Prenzlow [44] vorgeschlagen. Gleichung (21) gibt die von diesen Autoren angegebene Beziehung für die Berechnung der spezifischen Oberfläche an.

$$S_p = - \frac{1}{m \cdot \sigma \cdot \cos \theta} \int_0^{V_p} P dV \quad (21)$$

Für viele Katalysatormaterialien stimmen die mit den erwähnten Methoden [43, 44] ermittelten Oberflächen gut überein, können aber nur sehr bedingt mit BET-Oberflächen-Werten verglichen werden [42]. Abschliessend soll betont werden, dass die Genauigkeit der Ermittlung von Porengrößenverteilung sowohl mit der Kapillarkondensation als auch der Porosimetrie öfters überschätzt wird.

Tests bezüglich mechanischer Festigkeit

Industrielle Katalysatoren werden je nach Anwendung in unterschiedlicher geometrischer Form (z. B. Tabletten, Kugeln, Extrudate) hergestellt und müssen oft hohen Anforderungen bezüglich mechanischer Festigkeit, sowie Abriebfestigkeit genügen.

In der Praxis wird die Lebensdauer von Katalysatoren oft durch deren mechanische Eigenschaften limitiert. So müssen z. B. Katalysatorkörner eine solche mechanische Festigkeit aufweisen, dass sie in einem Festbettreaktor gebraucht werden können, d. h. sie müssen den in der Schüttung auftretenden Druckverhältnissen widerstehen, und dies bei höheren Temperaturen und Drücken. Neben der mechanischen Festigkeit ist vor allem auch die Abriebfestigkeit der Katalysatoren von Bedeutung, dies insbesondere bei deren Anwendung in einem Wirbelschichtreaktor.

Für die Untersuchung der mechanischen Festigkeit sind verschiedene Methoden bekannt [45–47]. Eine häufig gebrauchte Untersuchungsmethode besteht darin, dass man eine Schüttschicht aus den Katalysatortabletten mit einem Kolben zusammenpresst und dabei die Dislokation des Kolbens in Funktion des angewendeten Druckes misst. Zusätzlich wird oft auch der Druckabfall eines durch die Schüttschicht strömenden Gases gemessen, da dieser Aufschlüsse bezüglich der Grösse der Bruchstücke geben kann.

Die Abrieb- oder Verschleissfestigkeit von Katalysatorkörnern wird dadurch getestet, dass diese einer bestimmten Verschleissbewegung ausgesetzt werden. Eine gängige Methode besteht z. B. darin, dass die Katalysatorkörner der Drehbewegung eines rotierenden Rohres ausgesetzt werden, wobei meist im Rohr spezielle Ablenkbleche angebracht werden, um die Verschleissbewegung zu intensivieren. Für Katalysatoren, welche für den Einsatz in Wirbelschichtreaktoren bestimmt sind, genügen allerdings solche Abriebtests kaum. Da die Belastung in einer Wirbelschicht wesentlich höher ist als in einem Festbett, sollten in diesem Fall die Verschleisstests direkt in einer Wirbelschicht durchgeführt werden.

Schlussbemerkungen

Mit Ausnahme der selektiven Gasadsorption liefern die im I. Teil der Übersicht behandelten Untersuchungsmethoden (Gasadsorption, Pycnometrie, Quecksilber-Porosimetrie, mechanische Tests) ausschliesslich Information bezüglich der physikalischen Charakterisierungsgrössen, wie Oberfläche, wahre und scheinbare Dichte, Schüttdichte, Porenvolumen, Porenradienverteilung und mechanische Festigkeit. Diese Grössen sind vor allem bei anwendungstechnischen Gesichtspunkten (Reaktortyp) von Bedeutung, genügen aber keinesfalls als Basis für das Verständnis des Aktivitäts- bzw. Selektivitätsverhaltens, welches weitgehend durch die chemischen Eigenschaften bestimmt wird. Die chemische Charakterisierung von Katalysatoren steht in den Teilen II und III dieser Übersicht im Vordergrund.

Literatur

- 1 G. J. K. Acres: *Platinum Metals Rev.* 24 (1) (1980) 14.
- 2 J. R. Anderson: *Structure of Metallic Catalysts*. Academic Press, London 1975.
- 3 R. B. Anderson: *Experimental Methods in Catalytic Research*. Vol. I, Academic Press, New York 1968.
- 4 R. B. Anderson und P. T. Dawson: *Experimental Methods in Catalytic Research*. Vol. II und III, Academic Press, New York 1976.
- 5 S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming und E. Teller: *J. Amer. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723.
- 6 I. Langmuir: *J. Amer. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221.
- 7 S. S. Gregg und K. S. W. Sing: *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, New York 1967.
- 8 S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller: *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 309/19.
- 9 P. H. Emmett und S. Brunauer: *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 1553.
- 10 K. K. Livingston: *J. Colloid Sci.* 4 (1949) 447.
- 11 W. B. Innes, in: Ref. [3], Vol. I.
- 12 A. Meffert und A. Langenfeld: *Z. Anal. Chem.* 238 (1968) 187.
- 13 R. Haul und G. Dümbgen: *Chem. Ing. Techn.* 32 (1960) 349.
- 14 B. C. Lippens und J. H. de Boer: *J. Catal.* 4 (1965) 319.
- 15 B. C. Lippens, B. G. Linsen und J. H. de Boer: *J. Catal.* 3 (1964) 32.
- 16 G. D. Halsey: *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 931.
- 17 C. G. Shull: *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 1405.
- 18 J. H. de Boer: *J. Colloid Interface Sci.* 21 (1966) 405/14.
- 19 K. S. W. Sing: *Chem. Ind. (London)* (1968) 1520.
- 20 K. S. W. Sing, in D. H. Everett und R. H. Ottewill: *Surface Area Determination*. Butterworths, London 1970, S. 25.
- 21 M. R. Bhambhani, P. A. Cutting, K. S. W. Sing und D. H. Turk: *J. Colloid Interface Sci.* 38 (1972) 109.
- 22 J. C. P. Broekhoff und B. G. Linsen: In B. G. Linsen *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*. Academic Press, London 1970.
- 23 D. A. Cadenhead und N. J. Wagner, in: Ref. [4], Vol. II
- 24 P. E. Eberly: *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 1261.
- 25 H. A. Benesi, L. T. Atkins und R. B. Mosely: *J. Catal.* 23 (1971) 211.
- 26 P. E. Eberly: *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 68.
- 27 A. Hansen und H. Gruber: *J. Catal.* 20 (1971) 97
- 28 R. S. Mikhail, S. Brunauer und E. E. Bodor: *J. Colloid Interface Sci.* 32 (1970) 367/69.
- 29 D. Dollimore und G. R. Heal: *J. Colloid Interface Sci.* 33 (1970) 508.
- 30 G. Pierce: *J. Phys. Chem.* 57 (1953) 149.
- 31 B. F. Roberts: *J. Colloid Interface Sci.* 23 (1967) 266.
- 32 J. C. P. Broekhoff, in B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs und G. Poncelet: *Preparation of Heterogeneous Catalysts*. Elsevier, Amsterdam 1979, S. 663.
- 33 R. M. Barrer, N. McKenzie und J. S. S. Reay: *J. Colloid Sci.* 11 (1959) 479.
- 34 J. H. de Boer: *The Structure and Properties of Porous Materials*. Butterworth, London 1958, S. 68.
- 35 P. H. Emmett und S. Brunauer: *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 310.
- 36 R. J. Farrauto: *AIChE Symp. Ser.* 70 (143) (1974) 9.
- 37 T. A. Dorling und R. L. Moss: *J. Catal.* 7 (1967) 378.
- 38 S. E. Wanke und N. A. Dougharty: *J. Catal.* 24 (1972) 367.
- 39 J. E. Benson und M. Boudart: *J. Catal.* 4 (1965) 704.
- 40 P. A. Sermon: *J. Catal.* 24 (1972) 460.
- 41 M. S. Goldstein, in: Ref. [3].
- 42 A. Baiker und W. Richarz: *Chem. Ing. Techn.* 49 (1977) 399.
- 43 A. J. Goodsel: *Powder Technol.* 9 (1974) 191.
- 44 H. M. Rootare und C. F. Prenzlow: *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 2733.
- 45 E. R. Beaver: *AIChE Symp. Ser.* 70 (143) (1974) 1.
- 46 J. C. Dart: *ibid.* 70 (143) (1974) 5.
- 47 C. R. Adams, A. F. Sartor und J. G. Welch: *ibid.* 70 (143) (1974) 49.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Beck Albert, Chemotechniker (staatl. gepr., TH Karlsruhe), Witikonstrasse 426, 8053 Zürich
Karpf Martin, Dr., Zielackerstrasse 13, 8603 Schwerzenbach
Riediker Martin, Dr. sc. techn. ETH, 63 South Stanworth Drive, Princeton USA, 08540 New Jersey
Weder Urs, dipl. Chem. HTL, Rieren 17, 7013 Domat/Ems

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

Chronik

Monsieur le Professeur Georges Brunisholz fête son 65e anniversaire



Originaire de Fribourg, *G. Brunisholz* est né le 4 octobre 1916 à Berne. C'est dans cette ville qu'il fréquente l'école primaire, puis deux ans d'école secondaire avant d'aller suivre le collège classique de Fribourg. Il obtient son certificat de maturité C au gymnase de Berne en 1936 et entreprend alors des études de chimie à l'université de cette ville, études qu'il poursuit jusqu'au doctorat. Celui-ci lui est décerné en 1944 pour son travail de thèse effectué sous la direction du Professeur *Robert*

Flatt et intitulé «Untersuchungen über die Silberorthophosphate und die argentometrische Bestimmung des Phosphations». Cette même année, il accompagne le Professeur *R. Flatt* à l'Université de Lausanne, où il est nommé chef de travaux de chimie minérale et analytique. Il est promu privat-docent en 1948, puis chargé de cours en 1951 et professeur extraordinaire en 1959. Nommé en 1964 Directeur de l'Institut de chimie minérale et analytique, il accède à l'ordinariat l'année suivante. C'est essentiellement à la Chimie analytique que le Professeur *G. Brunisholz* consacre ses talents de chercheur. Précis, systématique, ingénieux et faisant preuve d'un sens pratique très affiné, il sait admirablement résoudre les problèmes que pose cette science particulièrement difficile. Sous la direction du Professeur *R. Flatt*, il s'intéresse tout d'abord aux dosages du phosphate et du nitrate, puis aux éléments bore et fluor. Il entreprend également de très nombreux travaux sur les systèmes de solubilité, notamment sur les systèmes quaternaires $\text{Ca}^{2+}/\text{M}^{+}/\text{NO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}/\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$. Il s'intéresse aussi très rapidement aux nouvelles techniques que sont à l'époque les dosages complexométriques et les dosages chromatographiques

par échange d'ions. Sa compétence en chimie analytique est reconnue par la Société Suisse de Chimie qui lui décerne le prix *Werner* en 1954 et par le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique subventionnant ses recherches depuis 1956. L'année suivante, il commence la publication du premier d'une longue série d'articles sur la séparation des terres rares, domaine de recherche qu'il mènera désormais parallèlement aux travaux sur les systèmes de solubilité. Au cours de ses patientes investigations, il développe notamment une remarquable méthode de dosage simultané des terres rares par échange d'ions sur colonnes capillaires.

L'intérêt du Professeur *Brunisholz* pour l'enseignement se manifeste déjà en 1940–1941 lorsqu'il remplace le professeur de chimie du gymnase de Trogen. En 1949, il remplace le Professeur *Flatt*, en congé médical, et enseigne de 1954 à 1961 la chimie générale, minérale, analytique et industrielle à l'Université Populaire de Lausanne. Dès 1964, il est chargé des importants cours de chimie générale, minérale et analytique de base destinés aux étudiants de l'Université de Lausanne et de l'École Polytechnique (EPUL, puis EPFL). Enseignant consciencieux, il adapte sans cesse ses cours à l'évolution rapide de la chimie et sait les illustrer par de nombreux exemples tirés de la pratique. Il est aussi l'auteur de plusieurs photocopiés et de remarquables guides de laboratoire très complets. Très actif, il participe en plus au développement de l'enseignement de troisième cycle en tant que délégué de la Faculté des Sciences à la Commission scientifique de la Convention intercantonale romande pour l'enseignement du troisième cycle en chimie (1969–1975). Jusqu'à présent, il a dirigé une soixantaine de travaux pratiques de diplôme et une quarantaine de thèses.

Les qualités d'enseignant et de chercheur du Professeur *G. Brunisholz* sont complétées par un remarquable talent d'administrateur. Son dévouement et sa clairvoyance en font l'un des artisans du développement de la Faculté des Sciences et la Section de chimie au cours des années septante. Il est en effet nommé tour à tour Président de la Commission de gestion de l'Université, Doyen de la Faculté des Sciences, Délégué de la Faculté des Sciences à la Commission du plan et du budget et Délégué de la Section de chimie à la Commission de planification de la Faculté. Mais avant tout, il lui tient à cœur de transformer l'institut qu'il dirige en un centre de recherche moderne. C'est sous son impulsion que l'Institut de chimie minérale et analytique entre dans l'ère de la chimie instrumentale et voit son potentiel de recherche considérablement étendu et renforcé par l'engagement de quatre nouveaux professeurs: *Pierre Feschotte* en 1964 (Etude des systèmes intermétalliques et de leurs propriétés physico-chimiques), *André Merbach* en 1973 (Mécanismes réactionnels de systèmes labiles: études par RMN multinoyau et haute pression), *Raymond Roulet* en 1976 (Réactivité d'organométalliques des éléments de transition; synthèse à l'aide de vapeurs atomiques des métaux) et *Jean-Claude Bünzli* en 1980 (Propriétés et spectroscopie des composés de coordination des lanthanides). *G. Brunisholz*, en homme dévoué et modeste, sait admirablement encourager les jeunes chercheurs et les aider à trouver les moyens nécessaires à la réalisation de leurs idées. L'Institut qu'il a développé comprend actuellement une dizaine de chercheurs (maîtres-assistants, premiers-assistants et collaborateurs scientifiques), plus de vingt doctorants, une douzaine de collaborateurs au niveau technique et administratif. Les facilités à disposition des chercheurs incluent plusieurs spectromètres RMN (en commun avec l'institut de chimie organique), un laboratoire d'analyse élémentaire (fluorescence X et spectrométrie atomique avec appareil à plasma), un laboratoire d'analyse vibrationnelle (Raman et interféromètre FT-IR), un labo-

ratoire de fluorescence équipé de trois lasers et un laboratoire d'analyse thermique.

Très reconnaissants pour tout ce qu'ils lui doivent grâce à ces réalisations, les collaborateurs et les collègues du Professeur Brunisholz lui souhaitent de nombreuses satisfactions à la tête de l'Institut de chimie minérale et analytique et un plein épanouissement dans ses futurs travaux de recherche. Ils le félicitent sincèrement à l'occasion de ce jubilé. *J.-C. Bünzli*

Ehrungen – Ernennungen

Hans Batzer, Prof. Dr., Honorarprofessor an der Universität Konstanz, Mitglied der Geschäftsleitung und Leiter der Forschungsabteilung der Division Kunststoffe und Additive der Ciba-Geigy AG, Basel, erhält den *Hermann-Staudinger-Preis* der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Anerkennung «seiner wissenschaftlichen Leistung auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie, insbesondere bei der Synthese und Charakterisierung von Polyestern und Polyepoxiden, seiner Verdienste bei der Umsetzung wissenschaftlicher Erkenntnisse in technische Entwicklungen und als Lehrbuchautor».

Albert Eschenmoser, Dr., Dr. h. c., o. Professor für Allgemeine Organische Chemie an der ETH Zürich, wurde von der *Royal Society of Chemistry, London*, zum *Honorary Fellow* ernannt. Ausserdem erhielt er den ersten «*Tetrahedron Prize for Creativity in Organic Chemistry*».

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 5. November 1981: Prof. Dr. *L. Ghosez* (Université catholique de Louvain), Total Synthesis of β -Lactam-Antibiotics. (Um 16.45 Uhr bei Ciba-Geigy AG, Vortragssaal Personalrestaurant Horburg.)

Berner Chemische Gesellschaft. 4. November 1981: Prof. Dr. *W. Simon* (Laboratorium für organische Chemie, ETH, Zürich), Biochemische und klinische Anwendungen ionenselektiver Elektroden. – 18. November 1981: Prof. Dr. *H. G. v. Schnering* (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart), Clusterverbindungen bei Hauptgruppenelementen. (Jeweils um 16.30 Uhr im Mittleren Hörsaal Nr. 16 der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, 3012 Bern.)

Chemische Gesellschaft Fribourg. 27. Oktober 1981: Dr. *Raymond Houriet* (Institut de Chimie Physique, EPFL Lausanne) Titel noch offen. – 3. November 1981: Prof. Dr. *G. Semenza* (Laboratorium für Biochemie, ETH Zürich), Der Natrium-Glucose-Cotransporter der intestinalen Bürstensaummembran: Anfänge in der Struktur-Funktions-Beziehung. (Jeweils um 17.15 Uhr im Chemiegebäude der Universität Fribourg.)

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 11. November 1981: Prof. Dr. *Pierre Vogel* (Institut de chimie organique, Lausanne), Diènes exocycliques et la synthèse d'anthracyclines. (Um 17.15 Uhr im Collège propédeutique, Université de Lausanne-Dorigny.)

Chemische Gesellschaft Zürich. 4. November 1981: Prof. Dr. *S. Hünig* (Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg), Synthesen mit Trimethylsilylcyano. – 11. November 1981: Prof. Dr. *C. H. Eugster* (Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich), Zur Chemie der Rosenfarbstoffe. – 18. November 1981: Prof. Dr. *B. Ulrich* (Institut für Bodenkunde und Waldernährung der Universität Göttingen), Physikalisch-Chemische und chemische Aspekte des Stoffkreislaufs in Wald-Ökosystemen. (Jeweils um 17.15 Uhr im ETH-Chemiegebäude D2, Universitätsstrasse 6, Zürich.)

Ausland

Chemical Analysis of Pollutants 1981

November 23–27: 2nd International Congress on Analytical Techniques in Environmental Chemistry and Workshop on the Chemistry and Analysis of Hydrocarbons in the Environment. Barcelona, Spain.

(Congress on Analytical Techniques in Environmental Chemistry Expoquimia, Plaza de Espana, Barcelona 4, Spain)

Analysis of Pollutants 1982

April 14–16 12th Annual Symposium on the Analytical Chemistry of Pollutants, Amsterdam, The Netherlands.

(Congress Bureau Vrije Universiteit, P.O. Box 7161, 1007 MC Amsterdam, The Netherlands)

Clinical Chemistry 1982

April 19–22 International Congress on Automation in Clinical Laboratory. Barcelona, Spain.

(Dr. *R. Galimany*, Sección de Automatización, Laboratorio de Analisis Clinicos, C.S. «Principes de Espana», Hopitalet de Llobregat (Barcelona, Spain)

Trace Element Analysis 1982

April 21–23 2nd International Workshop on Trace Element Analytical Chemistry in Medicine and Biology. Neuhrberg, Federal Republic of Germany.

(Dr. *P. Schramel*, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung für Angewandte Physik, Physikalisch-Technische Abteilung, Ingolstädter Landstrasse 1, D-8042 Neuherberg, Federal Republic of Germany)

Buchbesprechung

Analytiker Taschenbuch, Band 2

Von *R. Bock* et al. 1981. 50 Abb., 85 Tab. VIII + 351 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis DM 78,-.

Auch im neuen, zweiten Band des Analytiker Taschenbuches stellt man fest, dass Beiträge von sehr verschiedenem Gewicht gesammelt wurden (siehe auch Besprechung von Band 1: *Chimia* 34, 294 (1980)). Immerhin erhält man den Eindruck, dass es den Herausgebern von neuem gelungen ist, eine Anzahl Themen darzustellen zu lassen, die in der modernen Analytik aktuell und von allgemeinem Interesse sind. Dazu gehört ein Beitrag von *J. F. Cordes* über Grössen- und Einheitensysteme, der auch interessante Erläuterungen zur Entstehung des SI enthält. Immerhin wünschte man sich, dass es in einem solchen Artikel nicht mehr «Normalbedingungen», sondern «Normbedingungen» heisst und dass die Symbolik der Loschmidt'schen Zahl (S. 11) den neuen Vereinbarungen angepasst ist! Auch Tabelle 5 trägt mit den neuen Grössen «Aequivalentmasse» und «Molekülmasse» eher zur Verwirrung bei.

Interessant sind die Ausführungen von *H. Bartels* über «Automatisierung chemischer Analyseverfahren».

Ebenfalls an einen grösseren Kreis von Analytikern richtet sich ein knapp gefasster Beitrag von *H. Engelhardt* über schnelle Flüssigkeitschromatographie.

Das Buch ist in die Hauptteile I. Grundlagen, II. Methoden, III. Anwendungen und IV. Basisteil (u. a. Tabelle MAK-Werte) gegliedert. Diese Unterteilung ist denn auch das einzige ordnende Prinzip, das man beim ganzen Unterfangen erkennen kann. Der Band wird jedoch dem zünftigen Analytiker wiederum einige Anregungen vermitteln.

H. Stauffer

Schweizerisches Komitee für Chemie Comité suisse de la Chimie (CSC)

Das CSC ist die Dachorganisation von in der Schweiz tätigen chemischen Vereinigungen. In dieser Funktion übernimmt das CSC vor allem Aufgaben, die den Rahmen der einzelnen Mitgliedsgesellschaften übersteigen oder von allgemeinem Interesse für die Chemie sind (gesamtschweizerische Koordinationsaufgaben, insbesondere auf den Gebieten Öffentlichkeitsarbeit und Unterrichtsfragen; Landesvertretung zu den internationalen Organisationen wie International Union of Pure and Applied Chemistry «IUPAC», Federation of European Chemical Societies «FECS» und European Chemical Conferences «EUCHEM»).

Kurzfassung und Extrakte aus den Jahresberichten 1980 des Schweiz. Komitees für Chemie und seiner Mitgliedsgesellschaften

CSC

(Präsident: Prof. Dr. A. S. Dreiding, Org. chem. Institut, Universität Zürich-Irchel)

Internationale Beziehungen: Beteiligungen an folgenden Anlässen: Sitzung des «Comité for EUCHEM Conferences» am 29. 2. 1980 in Frankfurt. Sitzungen des Exekutiv-Komitees der FECS am 13. 3. 1980 in Brüssel und am 13. 6. 1980 in Frankfurt. Generalversammlung der FECS am 12./13. 6. 1980 in Frankfurt. Das CSC war Gastgeber für die Sitzungen der IUPAC-Führungsgremien vom 31. 8.–2. 9. 1980 in Zürich.

Koordinationsstätigkeit: Die Informationsstelle des CSC führte statistische Erhebungen über die Entwicklung der Zahl der Chemie-Studenten (Studienanfänger und -abschlüsse) während der letzten Jahre durch.

Administrative Tätigkeit: Delegiertenversammlungen wurden am 15. Februar und am 14. November 1980 in Zürich abgehalten.

Schweiz. Chemische Gesellschaft

(Präsident: Prof. E. Heilbronner, Phys. Chem. Institut, Universität Basel)

Wissenschaftliche Tätigkeiten: Die Gesellschaft führte im Berichtsjahr zwei wissenschaftliche Versammlungen durch. Die Frühjahrsversammlung fand am 20./21. 3. 1980 in Basel statt. In einer Gemeinschaftsveranstaltung der SNG und der Fachgruppe Medizinische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker wurde ein zweitägiges Symposium über «Enzymhemmer» durchgeführt. Die Hauptversammlung fand am 17. Oktober 1980 in Bern statt. Ferner fand ein Symposium über «NMR-Spektroskopie in der Koordinationschemie» statt.

Publikationen: Die Gesellschaft hat die Herausgabe der Helvetica Chimia Acta weitergeführt. Im Band 63 wurden 273 Originalmitteilungen veröffentlicht.

Mitgliederbestand: 1568 (1. 1. 80)

Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie

(Präsident: Dr. A. Hartmann, Basel)

Die vielfältigen Tätigkeiten der SGCI in den Bereichen

- | | |
|-----------------------------------|--------------------------------------|
| – Aussenwirtschaft | – Wettbewerbsrecht |
| – Rohstoffsituation | – Geheimnisschutz |
| – Umweltschutz und
Toxikologie | – Produzentenhaftung |
| – Pharma | – Steuerrecht |
| – Forschung | – Verkehrs- und
Transportprobleme |

- | | |
|-----------------------------|---------------------------------------|
| – und Entwicklung | – Vernehmlassungen
zu eidg. Fragen |
| – Finanz- und Steuerpolitik | – Öffentlichkeitsarbeit |
| – Gewerblicher Rechtsschutz | |

wurden im soeben erschienenen Jahresbericht 1980 (siehe CHIMIA 35 (1981), 7, 269 in eindrucklicher Weise dargelegt.

Mitgliederzahl: 257 Firmenmitglieder; 458 Einzelmitglieder (je 31. 12. 80).

Veranstaltungen: Generalversammlung 18. 6. 1981 in Zürich.

Schweiz. Chemiker-Verband

(Präsident: Dr. M. Rutishauser, Feldbrunnen)

Die Tätigkeiten des Schweiz. Chemikerverbandes im Jahre 1980 wurden bereits eingehend in der CHIMIA 35 (1981), 1, 33 beschrieben.

Mitgliederzahl: 1155 (1. 12. 1980)

Veranstaltungen: 7. Internat. Makromolekulares Symposium 21./22. 5. 81 in Interlaken; 8. ILMAC und 6. Schweiz. Treffen für Chemie 29. 9.–2. 10. 81 in Basel.

Schweiz. Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie

(Präsident: Dr. E. Bovay, Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene, Liebefeld/Bern)

Activités scientifiques: – Lors de l'assemblée annuelle de la Société helvétique des sciences naturelles, le 17 octobre 1980, à Winterthur, la Société suisse de chimie analytique et appliquée a participé à un symposium sur l'électrochimie (principes de l'électroanalyse et applications de cette technique), organisé en commun avec la Société suisse de chimie analytique instrumentale et de microchimie par le comité mixte de coordination des deux sociétés (Prof. Dr. H. Brandenberg, président). – Au cours de la partie scientifique de son assemblée annuelle, tenue les 12 et 13 septembre 1980 à Zürich, les membres de la société ont entendu deux exposés scientifiques principaux: «Biologische Methylierung von organischen Substraten» (Prof. Dr. D. Arigoni) et «Toxische Spurenstoffe in der Nahrung; Versuch einer Standortbestimmung» (Dr. M. Schüpbach). Divers aspects de l'analyse d'éléments toxiques dans les aliments, les fourrages et les plantes, ainsi que d'autres mises au point de techniques analytiques particulières ont été présentés.

Publications: Les exposés présentés à l'occasion des journées scientifiques organisées par la société sont publiés dans l'organe officiel de la société, les «Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène» (Mitteilungen aus dem Gebiet der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene). Les 4 fascicules trimestriels contiennent également les compte-rendus de l'assemblée annuelle, les rapports des commissions relevant de la société, ainsi que les travaux originaux acceptés par le comité de rédaction des Travaux». Le fascicule 4 du volume 70 (1979) et les fascicules 1 à 3 du volume 71 (1980) ont paru au cours de l'année 1980.

Relations internationales: La société a participé aux travaux du Comité suisse de l'IUFoST, dont la présidence est assumée par le Prof. Dr. D. Reymond, NESTEC, La Tour-de-Peilz, vice-président de la SGAAC.

Le Président de la SGAAC participe aux travaux du comité suisse de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC). La société a également été représentée à l'assemblée annuelle de la «Gesellschaft Deutscher Chemiker», les 17–19 septembre 1980, à Stuttgart.

Activités administratives: L'assemblée annuelle de la société s'est tenue le 12 septembre 1980 à Zürich. Le comité a tenu 4

séances en cours d'année. A l'occasion de l'assemblée annuelle, le prix de la société a été attribué au Dr. Jürg Lüthy, Institut de toxicologie de l'EPF-Z, Schwerzenbach, en récompense de ses travaux sur les techniques analytiques et l'étude des effets toxiques de divers composés d'origine naturelles rencontrés dans les aliments et les fourrages.

Nombre des membres: 432

Manifestation: Assemblée Générale 18./19.9.81 à Berne

Schweizerische Gesellschaft für Biochemie

(Präsident: Prof. Dr. P. Walter, Biochem. Institut, Universität Basel)

Wissenschaftliche Tätigkeit: Die jährliche wissenschaftliche Tagung der Gesellschaft fand im Rahmen der 12. Jahresversammlung der Union Schweizerischer Gesellschaften für Experimentelle Biologie (USGEB) am 13./14.3.1980, in Basel statt mit dem Hauptthema: «Biological Membranes». – Der Friedrich Miescher-Preis 1980 für hervorragende Leistungen auf dem Gebiet der Biochemie wurde anlässlich der obengenannten Tagung an Dr. Jean-David Rochaix von Genf in Anerkennung seiner grundlegenden Arbeiten zum Verständnis von Organisation und Funktion des Chloroplastengenoms verliehen. – Unter dem Patronat der Schweiz. Gesellschaft für Biochemie fand vom 1.–5. September in Interlaken ein Symposium über «Inborn Errors of Metabolism in Humans» statt. Ferner organisierte die Biophysik-Sektion der Schweiz. Gesellschaft für Biochemie mit anderen Organisationen zusammen vom 17.–18. Juli in Basel eine Tagung über «Interactions between Antigen, Antibody and Complement». – Die seit 1978 auf Veranlassung der Gesellschaft an verschiedenen schweizerischen Hochschulen organisierten Friedrich Miescher-Seminarvorträge durch den Preisträger wurden fortgeführt. Die Veranstaltungen dienen der Kontaktnahme des Preisträgers mit den biochemisch interessierten Wissenschaftlern in der Schweiz.

Publikationen: Die Abstracts der wissenschaftlichen Beiträge der Gesellschaft an der USGEB-Jahresversammlung in Basel wurden in der Zeitschrift *Experientia* veröffentlicht.

Internationale Beziehungen: An der Sitzung des FEBS Councils (Federation of European Biochemical Societies) in Jerusalem am 27.8.1980, die im Rahmen der 13. FEBS-Tagung abgehalten wurde, war die Schweiz durch den Präsidenten, Prof. P. Walter, Basel vertreten.

Mitgliederbestand: 424

Schweiz. Gesellschaft für Klinische Chemie

(Präsident: Dr. med. H.H. Märki, Med.-chem. Zentrallabor, Kantonsspital Winterthur)

Wissenschaftliche Tätigkeit: Die Jahrestagung der Schweiz. Gesellschaft für Klinische Chemie wurde am 6./7.6.1980 zusammen mit der Österreichischen Gesellschaft für Klinische Chemie abgehalten. Als Hauptthemen wurden behandelt:

- Prae-, Peri- und Neonatalmedizin
- Steroidhormon-Rezeptoren
- Pankreasdiagnostik
- Rheumaserologie.

Die von der Fachkommission koordinierten wissenschaftlichen Projekte der Gesellschaft konzentrierten sich im Berichtsjahr auf folgende Themen:

- Standardisierung von Enzymbestimmungen
- ausgewählte Glukosebestimmungsmethoden
- Beeinflussung klinisch-chem. Resultate durch Medikamenteneinnahme
- diagnostische und prognostische Bedeutung klinisch-chem. Parameter.

Publikationen: Die Schweiz. Gesellschaft für Klinische Chemie ist Mitträger der internationalen Zeitschriften *Clinica Chimica Acta* sowie *Journal of Clinical Chemistry and Clinical Biochemistry* und sie ist im Editorial Board dieser Zeitschriften vertreten. Durch ein gesellschaftsinternes Bulletin werden die Mitglieder der Gesellschaft regelmässig über organisatorische, administrative und fachliche Probleme orientiert.

Internationale Beziehungen: Die Schweiz. Gesellschaft für Klinische Chemie ist in den Expert Panels der International Federation of Clinical Chemistry (IFCC) vertreten. Sie nimmt ausserdem regelmässig an den Arbeiten der Standardisierungskommission der Klinisch-Chemischen Gesellschaften von 5 westeuropäischen Ländern (Deutschland, Österreich, Frankreich, Niederlande, Schweiz) teil und ist in den wichtigsten Spezialkommissionen der Schwestergesellschaften in benachbarten Ländern vertreten.

Bemühungen im Bereiche von Ausbildung, Koordination und Information: Eine Arbeitsgruppe der Fachkommission der Gesellschaft betreut die Ausbildung klinischer Chemiker und bemüht sich, die wenigen vorhandenen Ausbildungsplätze optimal zu nutzen. Ein Mitglied dieser Arbeitsgruppe wirkt in der Kommission für Ausbildung in klinischer Chemie der IUPAC mit.

Administrative Tätigkeit: Der Vorstand der Schweiz. Gesellschaft für Klinische Chemie führte im Berichtsjahr 4 Sitzungen durch.

Mitgliederbestand: 560

Veranstaltung: Jahrestagung 15./16.5.1981 in Genf.

Schweiz. Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie

(Präsident: Prof. Dr. J. T. Clerc, Pharmazeut. Institut, Universität Bern)

Wissenschaftliche Tätigkeit: Im Jahr 1980 hat die Schweiz. Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie zwei Tagungen veranstaltet. Die Frühjahrsversammlung 1980 fand am 16. April in den Räumen der Firma Gebr. Sulzer in Winterthur statt, wobei die analytischen und werkstoffkundlichen Laboratorien besichtigt wurden. Am 17. Oktober wurde die 28. Hauptversammlung im Rahmen der SNG Jahresversammlung in Winterthur durchgeführt. Zu diesem Anlass wurde ein Symposium mit Schwerpunkt beim Thema Elektroanalytik abgehalten.

Die Schweiz. Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie war an folgenden Anlässen durch einen Delegierten des Vorstandes vertreten:

- FEChem-Konferenz: Education in Analytical Chemistry, 10./11.4.80 in Wien
- ILMAC-Vorbereitungssitzung vom 21.5.80 in Zürich
- Symposium 25 Jahre Perkin-Elmer AG in der Schweiz, 6.6.80 in Basel
- 92. Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie, 12./13.9.80 in Zürich.

Die Zusammenarbeit mit der Schweiz. Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie erfolgt über das gemeinsame Koordinationskomitee.

Mitgliederbestand: 183

Veranstaltungen: Frühjahrsversammlung 13.5.81 in Zürich; Herbstversammlung 24.9.81 in Davos.

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Neu von Varian: Programmierbarer Probenwechsler für AAS

Ein vollkommen neues mikrocomputer-programmierbares Probenwechslersystem wird seit kurzem von Varian angeboten. Es soll vor allem mit Atomabsorptions-Spektralphotometer eingesetzt werden.



Bedienungssprache Deutsch

Der mit der Bezeichnung PSC-55 versehene Probenwechsler kann über eine Tastatur in deutscher Sprache so programmiert werden, dass beispielsweise bei jeder Probe Mehrfachmessungen gefahren werden, dass nach einer gegebenen Anzahl Zyklen eine Reinigung zwischengeschaltet wird, oder dass nach einer bestimmten Anzahl Proben nachgeeicht wird.

Der PSC-55 kann nebst 67 Proben noch 5 Referenzen, einen Leerwert, eine Eichreferenzlösung und eine grosse Menge Spülflüssigkeit aufnehmen. Die Proben können entweder in normalen Reagenzgläsern oder Einwegröhrchen analysiert werden.

Ein besonderes Merkmal des PSC-55 ist die Mikrosampling-Methode. Sie gelangt zur Anwendung, wenn das Probevolumen beschränkt ist, oder wenn die Lösung einen grossen gelösten Feststoffgehalt aufweist. In dieser Betriebsart können mit weniger als 100 μ l Probevolumen zuverlässige Messungen ausgeführt werden.

Der PSC-55 überwacht sowohl das System als auch das Probenentnahmeprogramm kontinuierlich. Falls nach Ablauf einer bestimmten Zeit vom Spektralphotometer kein Signal ansteht, wird die Sonde aus der Probe gezogen; eine deutsch-sprachige Bedienermitteilung weist auf diesen Fehlerzustand hin. Dadurch kann wichtiges Probenmaterial gespart werden.

Die eingebaute Schnittstelle IEEE 488 ge-

stattet die Zweiweg-Kommunikation mit einem HP-85 Computer. Mit Varian-Software kann das Probenwechslerprogramm aus dem HP-85 übernommen werden; auf die Weise können keine Bedienungsfehler entstehen. Der Probenwechsler lässt sich auch an andere analytische Systeme anschliessen, die über die IEEE-Schnittstelle verfügen. **Leserdienst 13**

Ganz neu und ultraflach: Waagen-Generation 1400

Unter dem Motto: «Wir haben die Wägetechnik kleingekriegt ...» startet Sartorius – zunächst mit 4 Modellen – die neue elektronische Waagen-Generation 1400 MP7. Alle vier im gleichen Gehäuse, fast quadratisch (245 \times 256 mm), nur 67 mm hoch und mit einem Nettogewicht von 4,7 kg. Dazu eine so grosse Waagschale, dass sie fast die Oberfläche in Anspruch nimmt: 185 mm \varnothing .

Die Modellreihe 1400 beruht auf einer völlig neuartigen Lösung der elektromagnetischen Kraftkompensation, die Sartorius seit langem praktiziert und die als Technologie bisher nur von dem Göttinger Hersteller realisiert wurde. Gedacht sind die neuen Typen als Universalwaagen für alle nur denkbaren Anwendungsfälle in den verschiedensten Sparten von Industrie und Forschung. An den serienmässig vorhandenen Datenausgang lassen sich kundenspezifisch vorhandene oder problemspezifisch zu liefernde Peripheriegeräte anschliessen, die Sartorius ebenfalls anbietet. Auch sind alle Modelle selbstverständlich eichfähig, wie betont wird.



Bei der Ablesung garantiert das Kraftkompensations-Prinzip ein bis auf die letzte Stelle gesichertes Ergebnis. Mit der spielend leichten digitalen Kalibrierung

erübrigt sich Potentiometer und umständliches Handling. Man ruft einfach das Prüfprogramm ab und legt das Gewicht auf. Eine sekundenschnelle Angelegenheit.

Zum Innenleben: Vor Schmutz und Feuchtigkeit schützt die gekapselte Elektronik. Das Wägesystem ist gegen Überlastung abgesichert. Die hochintegrierte Elektronik kommt mit einem Minimum an Einzelteilen aus.

Die wichtigsten technischen Daten

Modell	Ablesbarkeit g	Wägebereich g
1409 MP7	0,01	600
1401 MP7	0,1	1500
1406 MP7	0,1	3000
1403 MP7	0,1	5500

Leserdienst 14

Rechnergesteuertes Rheometersystem mit Rheomat 115 und Tischrechner HP85F

Der Rheomat 115, seit zwei Jahren auf dem Markt eingeführt, hat sich bewährt als Rheometer für praxisorientierte, normgerechte Messungen. Zusammen mit dem Rheoscan 115 erlaubt er auf effiziente Art, Fließkurven aufzunehmen.

Warum nun die Erweiterung zu einem rechnerunterstützten System? Nur, weil Tischrechner immer populärer und preisgünstiger werden? Dies dürfte die Kosten kaum rechtfertigen. Die Motive werden am besten ersichtlich, wenn wir uns fragen, was wir an herkömmlichen Rheometersystemen vermisst haben. Das Aufnehmen einer Fließkurve, Schubspannung in Funktion der Schergeschwindigkeit, ist schon lange problemlos geworden (z. B. mit dem Rheoscan 115). Nur liegen die Resultate sehr oft in einer Form vor, die für die rheologische Beurteilung nicht genügen. Sie müssen daher ausgewertet werden. Aber logarithmische Darstellungen, Darstellungen der Viskosität in Funktion der Schergeschwindigkeit, Vergleiche mit Idealmodellen, waren zeitraubend, anfällig auf Auswertefehler und oft nur sinnvoll mit grafischen Methoden und Nomogrammen zu bewältigen. Schwierigere rheometrische Probleme, wie Thixotropie-Messungen, hat man oft gar nicht an-

gepackt, da die Messung schwierig durchzuführen und die Auswertung enorm zeitraubend war.

Um die Daten, die ein Präzisionsrheometer liefert, noch besser nutzen zu können, hat sich daher die Integration eines Tischrechners aufgedrängt.

Die Systemkonfiguration ist dankbar einfach. Das Herz bildet der bekannte Rheomat 115, der die Grenzen des rheometrisch Möglichen absteckt. Ihm zur Seite steht der Tischrechner HP85F, dem ein Plotter angeschlossen werden kann. Es wäre nun wenig sinnvoll, den Rechner nur Auswerteaufgaben ausführen zu lassen, er soll auch anspruchsvollste Steuerungen des Rheometers übernehmen. Daher wurden Rheometer und Rechner durch ein Systeminterface verbunden, das den Datenfluss in beiden Richtungen gewährleistet.

Der grosse Gewinn des Systems liegt nun in der Programmierung des Rechners verborgen, der sogenannten Software. Diese lässt fast alle Wünsche Wirklichkeit werden.



Wenn die zu analysierende Probe im Messsystem des Rheometers eingefüllt ist, läuft der gesamte Versuch im Dialog mit dem Rechner ab. Der Tischrechner HP85F, ausgerüstet mit einem Bildschirm und einem internen Drucker, der auch grafische Darstellungen erlaubt, ermöglicht nun eine wesentlich verbesserte Versuchsführung gegenüber den vorherigen HP-Modellen. Die Software ist derart konzipiert, dass sie eine weitgehende Bedienung über Bildschirm übernimmt. Die möglichen Versuchsparameter werden angeboten und deren Eingabe angezeigt und überprüft, so dass Fehlmessungen weitgehendst vermieden werden. Eine detaillierte Beschreibung der angebotenen Programme ist in diesem Beitrag nicht möglich, daher nur eine knappe Aufzählung der wichtigsten Grundprogramme:

- Aufnahme und Darstellung der Fließ- und Viscositätskurve mit drei unterschiedlichen Drehzahlprogrammen
- Aufnahme und Darstellung der Fließkurve zur Bestimmung der Gleichgewichtsviscosität
- Bestimmung und Darstellung der Viscosität in Funktion der Scherzeit
 - a) Messung des Schubspannungsabfalls als Funktion der Scherzeit

- b) Messung des Strukturaufbaus bei vorgehender Strukturzerstörung

Der Contraves Rheoanalyzer verkürzt Mess- und Auswertzeiten gegenüber konventionellen Methoden um das 5-fache. Er lässt dem Benutzer mehr Zeit zur Interpretation der gelieferten Resultate zur Beurteilung der rheologischen Eigenschaften der untersuchten Stoffe.

Leserdienst 22

SP 8100, ein neuer hochautomatischer HPLC

Der SP 8100 ist ein hochautomatischer HPLC, in welchem sämtliche Teile für eine optimale Leistung stehen.

Das Grundgerät besteht aus einem ternären Lösungsmittelfördersystem, bis 100° thermostatisierbarem Ofen, Autoinjektor, Eingabe- und Anzeigefeld, Lösungsmitteltableau und Heliumgasung.



Zusätzlich kann ein Fixwellenlängen-Detektor eingebaut oder über Interface-Steuerung der variable Wellenlängendetektor SP 8400 angeschlossen werden. Dies erlaubt Wellenlängenverstellung während den Chromatogrammen und Scannen.

Der auch nachträglich einbaubare Autosampler verfügt als absolute Neuheit über einen Strichcode-Leser. Dieser erkennt den, auf den Probenträgern aufgeklebte Code und identifiziert auf Grund dessen die Probe, stellt die chromatographischen Bedingungen ein, bestimmt die Anzahl der Probenläufe und erstellt das komplette Analysenprotokoll.

Das HPLC-System kann in Verbindung mit dem Integrator SP 4100 in Basic programmiert werden.

Der SP 8100 ist nicht teuer. Eignet sich bestens für Standardanalysen und ist auch für die Methodenausarbeitung angelegt. Zuverlässigkeit, einfache Bedienung und Selbstdiagnostik zeichnen für dieses Gerät.

Leserdienst 23

Zetapor – ein Membranfilter, das neue Massstäbe setzt

Die von AMF Cuno entwickelte Membran ZetaporTM besteht aus hydrophilem Nylon-6,6, dem mittels der Technik der Potentialmodifikation ein stärker positives Oberflächenpotential verliehen wird. Das macht ZetaporTM zu einer aussergewöhnlichen Membran in jeder Beziehung. Wie Testdaten mit Latex-Partikeln belegen, vermag ZetaporTM Partikel abzutrennen, deren Eigengrösse unter der no-

minalen Porosität liegt. Elektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigen dabei, dass dies auf rein adsorptivem Wege erreicht wird. Gleichermassen sorgt das adsorptive Potential für eine hochwirksame Retention von Pyrogenen und Viren. Das bedeutet zusätzliche Sicherheit bei der Sterilfiltration von Parenteralia.

In Übereinstimmung mit der ASTM Standard-Testmethode D 3862-80 ist eine 100%ige Keimrückhalterate bei 10⁷ P. minuta pro cm² Zetapor 0,2 µ gewährleistet.

Im Vergleich zu herkömmlichem Nylon-6,6 werden insbesondere folgende Eigenschaften durch den Prozess der Potentialmodifikation verbessert: der Gehalt an extrahierbaren Substanzen wird erniedrigt, die Temperaturbeständigkeit erhöht, die Resistenz gegenüber mechanischer Beschädigung verstärkt, die Lösungsmittelbeständigkeit erweitert.

ZetaporTM ist in den Porositäten 0,2 µ und 0,45 µ lieferbar; weitere Feinheiten sind in Vorbereitung.

ZetaporTM-Scheibenfilter werden in allen Standarddimensionen produziert. Die Durchmesser 142 mm und 293 mm verfügen über zwei Laschen, die das handling problemloser machen. Sie sind darüber hinaus mit einer Prägung versehen, die Herstellungs-Chargen-Nr. und Porosität auch nach Einbau ins Gerät erkennen lassen, da sie aus dem Gerät herausragen. Verwechslungen sind somit ausgeschlossen.

Die Kerzen der Länge 10" verfügen über eine effektive Oberfläche von 0,65 m² und sind in einer Vielzahl von designs und Abmessungen lieferbar, die marktgängige Gehäuse adaptieren.



Das Cuno-design zeichnet sich durch verbesserte bubble-Testbarkeit aus: Die Kerze besitzt auf der Sterilseite eine zusätzliche obere Öffnung, die mit einem Doppel-O-Ring versehen ist. Ein mit der jeweils zu testenden Lösung gefülltes Schauglas in der Gehäuseglocke ermöglicht somit visuelle oder elektronische bubble-Testmethoden ohne zusätzlichen apparativen Aufwand. Bei grösseren Gehäusen kann somit eine eventuell beschädigte ZetaporTM-Kerze unter mehreren erstmalig identifiziert werden.

Leserdienst 24

Permabon 736 – ein Filtermedium verhindert Staubexplosionen

Die Entzündung von Staub kann zu den mit Recht gefürchteten Staubexplosionen führen. Entzündbar sind organische, sowie eine Reihe anorganischer Stäube. Die Zündfähigkeit ist allerdings von der Grösse und Form der Teilchen, dem Feuchtigkeitsgehalt und von den brennbaren Stoffen abhängig. Je kleiner die Teilchen und je grösser die Summe Ihrer Oberfläche, um so grösser ist auch die Explosionsgefahr. Ein Kilo Mehl enthält Teilchen mit einer Oberfläche von 800 m². Eine Maßnahme zur Verhütung von Explosionsunfällen in Filteranlagen ist daher die Verwendung von leitendem Material. Unter der Handelsbezeichnung Permabon 736 stellt die *Filzfabrik Fulda GmbH* ein Filtermaterial her, das die Gefahr von Staubexplosionen in Filteranlagen verhindert. Durch die permanent antistatische Eigenschaft des gesamten Filtermaterials und durch die hohe elektrische Leitfähigkeit wird eine elektrostatische Aufladung vollständig verhindert.



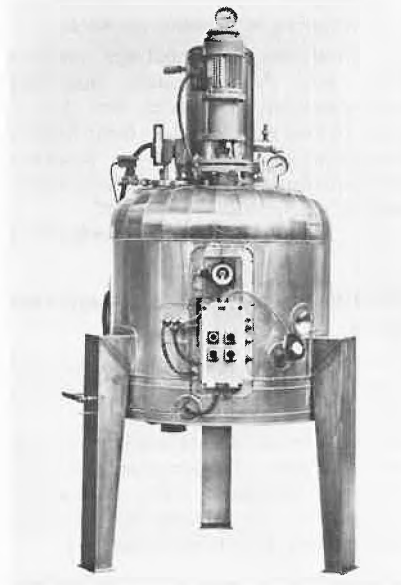
Die Struktur des Filtermaterials verbessert ausserdem den Abscheidegrad des behandelten Materials und ermöglicht eine erhebliche Erhöhung der Filterflächenbelastung. In der Schweiz ist Permabon 736 durch die Vertretung Gummi Maag AG, 8600 Dübendorf erhältlich. Die Filter werden nach Mass konfektioniert, oder in Rollen angeliefert. Die Gefahr einer Staubexplosion in Absaugfiltern ist nicht zu unterschätzen und es empfiehlt sich daher eine Abklärung über das bis jetzt verwendete Material, um eine Staubexplosion auch in diesem Bereich zu verhindern. Weitere Informationen erhalten Sie mit: **Leserdienst 25**

Lösungsmittel-Recycling

Zur Rückgewinnung verschmutzter Lösungsmittel aller Art wird ein neuer, explosionsgeschützter Destillierapparat Mini-dest angeboten.

Grundsätzlich stehen zwei Ausführungen zur Wahl:

Die eine zur chargenweisen Destillation, die andere für halbkontinuierlichen Betrieb. Die Anlage besteht im wesentlichen aus drei Teilen:



- der Destillierblase mit Heizmantel
- dem Kühler (Kondensator)
- der Steuerung ausserhalb des explosionsgefährdeten Bereichs.

Für die Verarbeitung stark verschmutzter Produkte kann zusätzlich ein Rührwerk eingesetzt werden.

Sämtliche produktberührende Teile sind aus rostfreiem Stahl (W.-Nr. 1.4435) ausgeführt.

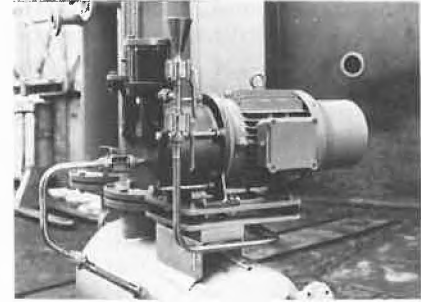
Die Destillierblase ist von einem Doppelmantel umgeben, in dessen Zwischenraum – gefüllt mit einem Wärmeträgeröl – die elektrische Heizung eingebaut ist. Dies gewährleistet eine gleichmässige Beheizung der zu destillierenden Flüssigkeiten und schliesst eine örtliche Überhitzung aus.

Der Kühler ist durch einen Schnellverschlussflansch mit der Blase verbunden und kann, falls notwendig, zur Reinigung der Blase leicht abgehoben werden.

Der vollautomatische Betrieb gewährleistet eine wirtschaftliche Arbeitsweise bereits ab kleineren Mengen und, auch ohne Beaufsichtigung, eine absolute Betriebssicherheit. Die Apparate sind PTB und SEV geprüft. **Leserdienst 26**

Absaugen chlorhaltiger Prozessgase Flüssigkeitsring-Vakuumpumpe hilft Korrosionsschäden verhindern

Bei einem Berliner Hersteller pharmazeutischer Spezialpräparate werden Rotationsverdampfer evakuiert. Die dabei entstehenden chlorhaltigen Gase riefen in den bisher verwendeten Vakuumpumpen starke Korrosionsschäden hervor. Da selbst vorgeschaltete Hilfsaggregate keine Abhilfe brachten, werden nun Flüssigkeitsring-Vakuumpumpen eingesetzt. Dabei evakuiert eine Pumpengruppe mit geschlossenem Ringflüssigkeitskreislauf Avopac® gleich mehrere Rotationsverdampfer. Die Ringflüssigkeit (10 %ige Natronlauge in einmaliger Füllung von



95 l) verhindert korrosive Angriffe durch die entstehende Salzsäure. Denn die bei der Verdichtung mit Luftfeuchtigkeit zu Salzsäure kondensierenden Chlorionen werden sofort neutralisiert. Umweltbelastungen durch ablaufende Salzsäure werden ebenfalls verhindert. Zum Abführen von Verdichtungswärme kann normales Kühlwasser benutzt werden. Bemerkenswert sind die Betriebserfahrungen nach einem Jahr: Bei der Inspektion der einstufigen Flüssigkeitsring-Vakuumpumpen zeigten sich keinerlei Korrosionsschäden. **Leserdienst 27**

Gaschromatograph SP7100

Anlässlich der Immac stellt Spectra-Physics seinen ersten Gaschromatographen vor.



Das Modell SP7100 zeichnet sich durch folgende Spezifikationen aus:

- Grosser, leistungsfähiger Ofen.
- Der Einbau von bis zu vier Säulen (z. B. zwei gepackte und zwei Kapillarsäulen) ist möglich und einfach vorzunehmen.
- Bildschirm erlaubt Kontrolle aller Betriebsparameter
- Eingebautes Datensystem (auch in Basic programmierbar) wertet sämtliche Chromatographie-Daten aus.
- Neues Konzept in der Konstruktion des FID ermöglicht mehrfache Injektion von silylierten Proben ohne Reinigung des Detektors.
- Thermo-Ionischer Detektor für den Nachweis von Schwefel und Phosphor.
- Hochempfindlicher Wärmeleitfähigkeitsdetektor
- Über ein Basic-Terminal können bis zu vier SP7100 kontrolliert und gesteuert werden. **Leserdienst 28**

Neue Firmenschriften

Neues Nachschlagewerk über Kupfer-Aluminium-Legierungen

Ein neues Nachschlagewerk für Konstrukteure mit dem Titel «Kupfer-Aluminium-Legierungen für die Industrie» ist von der Copper Development Association (G.B.) herausgegeben worden. Das Werk umfasst Information über typische Anwendungsmöglichkeiten für Kupfer-Aluminium-Legierungen, nebst Einzelheiten über Zusammensetzungen, Betriebsverhalten und Liefermöglichkeiten. Die neue Veröffentlichung befasst sich eingehend mit den handelsüblich lieferbaren Legierungen und deren Zusammensetzungen; weiters DIN-genormte Spezifikationen, typische mechanische und physikalische Eigenschaften von Standardlegierungen, und Korrosionsbeständigkeit und Verarbeitungseigenschaften der genormten deutschen und internationalen Standard-Knetlegierungen. Zusätzlich findet man in diesem Kompendium eine Produktübersicht, die das gesamte Lieferprogramm der alphabetisch verzeichneten Hersteller schildert.

Die Werkstoffgruppe mit der Bezeichnung «Kupfer-Aluminium-Legierungen» umfasst eine grosse Zahl von Werkstoffen, die in modernen Betrieben und Anlagen eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten findet.

Die Legierungen sind sehr beständig gegen Korrosion und Oxidation und stoss- und verschleissfest. Sie weisen hohe Festigkeitswerte auf, die in vielen Fällen mit denen von Stahl mit niedrigem Kohlenstoffgehalt vergleichbar sind. Giess-, Schweiss-, Fertigungs- und Weiterverarbeitungseigenschaften, ähnlich oder sogar überlegen denen von Stahl, sind besondere Vorteile für den Konstrukteur. Somit

ist eine vielgestaltige Fertigung ermöglicht, die sowohl unter Berücksichtigung des Werkstoffes als auch der Bearbeitungskosten wirtschaftlich ist.

Die eindeutigen Vorteile von Kupfer-Aluminium-Legierungen sind schon seit langem anerkannt. Dies von Verteidigungsministerien und der Industrie für diejenigen Anwendungen besonders dann, wenn Zuverlässigkeit für kritische Bauteile von grosser Bedeutung ist. Dabei muss es aber gesagt sein, dass die Kupfer-Aluminium-Legierungen noch immer nicht in jenem Masse genutzt sind, wie es der breite Leistungsbereich ihrer Eigenschaften zulassen dürfte.

Unter zunehmendem Druck rücksichtlich langfristiger Zuverlässigkeit und lebenslänglicher Kosten bewähren sich die Kupfer-Aluminium-Legierungen als wertvolle Alternative gegenüber anderen Werkstoffen.

Das Nachschlagewerk «Kupfer-Aluminium-Legierungen für die Industrie» wird Ihnen kostenlos auf Wunsch zugestellt mit: **Leserdienst 36**

Atomic Spectroscopy by Instrumentation Laboratory

Mehr als eine anspruchsvolle Farbbroschüre über AAS und ICP-AES. Auf 20 Seiten finden Sie auch Informationen zu Fragen der Atomspektroskopie wie:

- AAS oder ICP-AES?
- Einstrahl oder Zweistrah?
- Wie misst man die Leistung eines AAS-Gerätes?
- UV- und Sichtbar-Spektroskopie mit dem AAS?
- Warum VIDEO?
- Wie funktioniert der interne Standard?

- Was bedeutet «temperature feedback?»
 - Wie misst man 1 ppb As in Naphta?
- usw. **Leserdienst 37**

Spectra-Physics mit neuestem Laser-Dienst

In der neuesten Ausgabe des Laser-Dienstes, weist Spectra-Physics auf die Ausweitung seiner Aktivitäten auf den Bereich der Festkörper-Laser hin.

Zur Angebotspalette gehört jetzt ein gepulster Festkörper-Laser, nämlich das Nd:YAG-Lasersystem mit Farbstofflaser, Ramanshifter und Wellenlängenextender.

Der neueste Laser-Dienst kann direkt angefordert werden mit: **Leserdienst 38**

Wasseranalysen mit ionenselektiven Elektroden

Orion Research AG veröffentlicht neu überarbeitete Methoden für die Analyse von Ammoniak, Chlor, Sauerstoff und Fluorid in Wasser.

Die Methoden sind wie Kochrezepte aufgebaut und geben detaillierte Instruktionen über die geeignete Eichung, Eliminierung von Interferenzen, Einstellung der Ionenstärke und die notwendigen Geräte. Die Broschüren werden an Interessenten kostenlos abgegeben. **Leserdienst 39**

Labomatic AG, 4123 Allschwil

Im neuen Spectrum Katalog finden Sie ein ausgebautes Sortiment von Dialyse-Membranen, -Schläuchen und -Bechern, sowie Artikel für Ultrafiltration und ein breites Zubehörprogramm zu den genannten Artikeln. Kann angefordert werden mit: **Leserdienst 40**

Chemie-Wirtschaft

Die Hauptprobleme der Schweizer Chemie

Anlässlich der ordentlichen Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI), die am 18. Juni in Zürich stattfand, ging deren Präsident, Dr. A. Hartmann in seinem Präsidentschaftsreferat auf die Hauptprobleme der Schweizer Chemie ein.

Neben den Fragen der zunehmenden Konkurrenz und der ungenügenden Erträge, wird sich, gemäss Dr. Hartmann, die chemische Industrie auch mit einer Reihe von Schwierigkeiten auseinander zu setzen haben, die für sie von grosser Bedeutung sein werden. «Ich möchte», betonte der SGCI-Präsident in seinen Ausführungen, «nur einige erwähnen: ich

meine die zunehmende legislatorische Tätigkeit unseres Parlamentes und unserer Behörden, die Angriffe von seiten verschiedener Gruppierungen, die unter dem Banner des Umweltschutzes oder der gesellschaftlichen Veränderung ihre Attacken zunehmend gegen die Chemie richten und die Anstrengungen einer Reihe internationaler Organisationen, die unsere und andere Industrien mit verschiedenen Massnahmen vermehrt für die Verbesserung der Lebensbedingungen in der Dritten Welt einsetzen möchten.

Über 50 Vernehmlassungen

Die eidgenössische Gesetzessammlung erweitert sich mit konstanter Regelmässigkeit jedes Jahr um 2500 Seiten. Man ist versucht, zu sagen, ob notwendig oder

nicht. Wie sehr unsere Industrie davon berührt wird, geht daraus hervor, dass unser Sekretariat, unterstützt von einer grossen Zahl von Fachleuten aus unseren Mitgliedfirmen, auch letztes Jahr wieder über 50 Vernehmlassungen zu einschlägigen Gesetzes- und Verordnungsentwürfen verfasst hat. Viele dieser Erlasse erreichen einen Grad von Perfektionismus, der der Praxis kaum mehr gerecht wird, oft unverhältnismässig ist, ja manchmal sogar jenseits des gesunden Menschenverstandes liegt. Für viele mittlere und kleinere Firmen – und die Chemie zählt ihrer über 350 – sind die neuen Bedingungen und Auflagen nicht mehr innert nützlicher Frist zu verkraften und zwingen zum Abbau oder Anschluss an andere Unternehmen. Es ist widersprüchlich, wenn unsere Behörden

immer wieder von der Förderung mittlerer und kleinerer Unternehmen sprechen, aber auf diese beim Erlass neuer Gesetze und Verordnungen keine Rücksicht nehmen.

Zum Umweltschutz ...

Im Zusammenhang mit der legislativen Tätigkeit sei einmal mehr auf den gegenwärtig in der nationalrätlichen Kommission in Beratung stehenden Entwurf zu einem Umweltschutzgesetz hingewiesen. Dieser zweite Entwurf ist unter tatkräftiger Mitarbeit der Industrie und nicht zuletzt auch Experten der Chemie zustande gekommen. Leider wurde das in gemeinsamer Arbeit Erreichte bereits in der letzten bundesrätlichen Bereinigung unter dem Druck gewisser Kreise wieder verschärft. Die vernünftige Ausgestaltung des Umweltschutzgesetzes ist für das Gedeihen unserer Industrie von vitaler Bedeutung. Zwei Punkte liegen uns dabei besonders am Herzen, die wir im Gesetz ausdrücklich verankert wissen möchten: Der Grundsatz der Verhältnismässigkeit in Form des technisch Möglichen, betrieblich Machbaren und auch finanziell Zumutbaren. Zwar versichert man uns immer wieder, dass der Grundsatz der Verhältnismässigkeit ein übergeordneter verwaltungsrechtlicher Grundsatz sei, der auch berücksichtigt werden müsse, wenn er nicht ausdrücklich im Gesetze stehe. Die Erfahrungen mit andern Gesetzen, nicht zuletzt mit dem Giftgesetz, haben uns aber gelehrt, dass diesbezüglich das freie Ermessen der Verwaltung ausserordentlich weit geht und nicht vor Auflagen schützt, die weder sinnvoll noch kostenmässig zu verantworten sind.

Als zweites möchte ich auf die Notwendigkeit des Beizuges von Fachleuten aus der Industrie für den Erlass der Ausführungsvorschriften hinweisen. Die heutige Technik, nicht zuletzt auch die Chemie, ist gekennzeichnet durch ein zunehmendes Fachwissen. Da dieses in der Verwaltung in der Regel nicht verfügbar ist, hat es sich als zweckmässig erwiesen, es durch die Unterstützung von Experten aus Hochschule und Industrie zu ergänzen. Das Milizsystem hat sich in diesem Bereich in unserem Lande vielfach bewährt. Es ist deshalb auch richtig und für uns entscheidend, wenn im Gesetz ausdrücklich festgehalten wird, dass für die Ausführungsbestimmungen zum Umweltschutzgesetz im Vernehmlassungsverfahren auch die Industrie regelmässig konsultiert wird.

... und zu den Angriffen auf die Chemie

Im Rahmen der gesellschaftspolitischen Diskussion ist die chemische Industrie in den letzten Jahren zunehmend in den Brennpunkt der Auseinandersetzung geraten. Die Angriffe gegen sie kommen nicht nur aus dem eigenen Lande, sondern auch von internationalen Organisationen. Die chemische Industrie wird für die Beeinträchtigung der Lebensqualität, für die Zerstörung der Umwelt, aber auch für den

Verlust der traditionellen gesellschaftlichen und wirtschaftlichen Strukturen in der Dritten Welt verantwortlich gemacht. Gleichzeitig wird ihr aber auch vorgeworfen, die Entwicklungsländer in ihren Anstrengungen zum Ausbau ihrer eigenen Industrie zu wenig zu unterstützen und sie im Gegenteil auszubeuten.

Ich brauche nicht besonders darauf hinzuweisen, dass die chemische Industrie grosse Anstrengungen unternommen hat zum Schutze unserer Umwelt und durchschnittlich über 10% ihrer jährlichen Investitionen für diesen Zweck aufwendet. Nicht eingerechnet sind in dieser Zahl die Anstrengungen zur ständigen Verbesserung der Verfahren, um Produkte und Prozesse so zu gestalten, dass weniger Abfall entsteht und die Erzeugnisse umweltfreundlicher sind. Darüber hinaus hat gerade die Chemie entscheidend dazu beigetragen, nicht nur den Lebensstandard in grossen Teilen der Welt zu heben, sondern vor allem die Ernährung für die ständig wachsende Bevölkerung dieser Welt, nicht zuletzt in den Entwicklungsländern zu sichern.

Wenn die Tätigkeit unserer Industrie gegen wenig fundierte Angriffe verteidigt werden soll, so kann dies nicht nur über ein Verbandssekretariat allein oder über Agenturen geschehen. Da die Probleme oft kompliziert und die Zusammenhänge komplex sind, ist eine Aufklärung in breiten Kreisen nötig. Es ist dies eine Aufgabe, die in erster Linie der Industrie zufällt und die uns niemand abnehmen kann. Die Erfahrung hat bewiesen, dass hiezu die Unternehmer, unsere eigenen Leute, am besten qualifiziert sind. Nicht zuletzt aufgrund ihrer beruflichen Erfahrung geniessen sie in der Öffentlichkeit einen hohen Grad von Glaubwürdigkeit. Wenn wir die breite Öffentlichkeit vom Wert unserer Arbeit überzeugen wollen, müssen wir auf alle unsere Mitarbeiter zählen können. Im eigenen Unternehmen muss wachsen, was industrieweit Erfolg haben soll. Wir wollen uns deshalb in enger Zusammenarbeit mit den Mitgliedfirmen überall dort, wo wir dazu auf- oder herausgefordert werden, der Diskussion stellen. Dabei zähle ich nicht zuletzt auf die Mitwirkung der kleineren und mittleren Unternehmen, wo der einzelne Mitarbeiter oft einen besseren Überblick über die Gesamtheit der Tätigkeiten eines Unternehmens und über die Zusammenhänge hat.» IC

Beschäftigte in der Schweizer Chemie im europäischen Vergleich im Jahre 1980

Der europäische Chemieverband CEFIC (Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique) veröffentlicht mit seinem Jahresbericht jeweils wirtschaftliche Vergleichsdaten aus dem Bereich der

chemischen Industrie. Diese Statistiken zeigen, dass die chemische Industrie in Westeuropa im Jahre 1980 2277100 Personen beschäftigt, was einer leichten Abnahme um 15600 Einheiten oder 0,7% gegenüber dem Vorjahr entspricht. Die Staaten der EG (Bundesrepublik Deutschland, Grossbritannien, Frankreich, Italien, Niederlande, Belgien, Luxemburg, Dänemark und Irland) beschäftigten 1781300 (Vorjahr: 1795600) Arbeitnehmer, was rund 78% ausmacht, während Spanien, Norwegen, Schweden, Finnland, Österreich und die Schweiz die restlichen 495800 (Vorjahr: 497000) beschäftigten.

Laut Angaben des CEFIC blieb der Anteil der Schweiz mit 62300 Mitarbeitern oder knapp 2,7% in etwa konstant (neueste Schweizer Zahlen nach Industriestatistik 1980: 63089 Beschäftigte). Auf die gesamte schweizerische Industrie bezogen beschäftigte die Schweizer Chemie im Jahre 1980 9,1% des in der Industrie tätigen Personals und rund 2,3% der gesamten aktiven Bevölkerung. Die grössten europäischen Arbeitgeber im Sektor Chemie sind die chemische Industrie in der Bundesrepublik Deutschland (550000 Arbeitnehmer), in Grossbritannien (430000), in Frankreich (295800), in Italien (289000) und in Spanien (244000; alle Daten für 1980). Am meisten Arbeitnehmer im Sektor Chemie zählt man in den Vereinigten Staaten (1113000). IC

Konstanter Anteil der ausländischen Arbeitskräfte in der chemischen Industrie

Gegenüber dem Vorjahr hat die Zahl der ausländischen Arbeitskräfte (Niedergelassene, Jahresaufenthalter, Saisonarbeiter, Grenzgänger) um 4,5% zugenommen. Dies wird aus einer gesamtschweizerischen Erhebung ersichtlich, die Ende April 1981 einen Bestand von 676846 erwerbstätigen Ausländern (gegenüber 647575 vor Jahresfrist) auswies. Klammert man die Niedergelassenen, die arbeitsmarktrechtlich den Schweizern gleichgestellt sind, aus, so ist die Zahl der kontrollpflichtigen Arbeitnehmer um 6,6% auf 298594 angestiegen.

Von den 676846 erwerbstätigen Ausländern entfielen 19560 (Vorjahr: 18969) auf die chemische Industrie, was einem beinahe konstanten Anteil von 2,9% (1980: 3,0%) entspricht. Werden in der April-Erhebung auch für die chemische Industrie die Niedergelassenen ausgeklammert, so lässt sich ebenfalls eine Erhöhung der kontrollpflichtigen Arbeitskräfte um 389 Einheiten oder 4,1% feststellen (1981: 9963). Diese ausländischen Arbeitskräfte teilten sich auf in 2063 Jahresaufenthalter (Vorjahr: 1978), 13 Saisonarbeiter (Vorjahr: 14) und 7887 Grenzgänger (Vorjahr: 7582). IC

Forschung, Wissenschaft

Entwicklung und neuere Ergebnisse der chemischen Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie

John R. Günter

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Abstract

The consequences of the increasingly better resolving power of transmission electron microscopes on chemical applications are reviewed. Special reference is made to the weak beam technique for the investigation of dislocations, the direct imaging of local structures, atomic resolution in crystal structure images, pictures of isolated atoms, beam sensitive specimens, elemental analysis in t. e. m., and observation of dynamic processes.

1. Einleitung

Chemiker und andere Naturwissenschaftler, welche sich mit festen Stoffen beschäftigen, interessierten sich seit jeher für die Form und Grösse der Teilchen, aus welchen die von ihnen untersuchten Materialien aufgebaut waren. Bereits sehr früh wurden zu diesem Zweck Lichtmikroskope eingesetzt, und auch das aus der Weiterentwicklung optischer Abbildungsverfahren hervorgegangene Elektronenmikroskop fand sehr bald nach seiner kommerziellen Einführung Eingang in das Instrumentarium der Chemiker. So wurde beispielsweise das erste Elektronenmikroskop der Schweiz in einem chemischen Institut (Anorganische Chemie der Universität Bern) in Betrieb genommen. Schon seit 1949 hat die amerikanische Zeitschrift «Analytical Chemistry» die Elektronenmikroskopie als Methode in ihre seither regelmässig erscheinenden «Annual Reviews on Fundamental Analysis» aufgenommen [1].

Während heute für rein morphologische Zwecke in vielen Fällen das Durchstrahlungs-Elektronenmikroskop durch das zwar seit 1938 bekannte [2], aber erst viel später sich praktisch durchsetzende Raster-Elektronenmikroskop verdrängt worden ist, hat in Fragen der Zusammenhänge von chemischem oder physikalischem Verhalten und atomarer Struktur das Transmissionsgerät stark an Bedeutung gewonnen. Dies beruht u. a. darauf, dass dieses Gerät neben der eigentlichen Abbildung auch die Registrierung von Elektronenbeugungs-Diagrammen gestattet [3]. Allerdings liefern Elektronenbeugungen, ähnlich wie die Röntgenbeugung, nur über den ganzen untersuchten Kristall gemittelte strukturelle Information, der erfasste Bereich ist aber hier wesentlich kleiner. Leider sind die Möglichkeiten zur eigentlichen Kristall-

strukturbestimmung aus Elektronenbeugungs-Daten jedoch sehr begrenzt, einerseits wegen der Probleme der exakten Messung von Reflexintensitäten, andererseits aber vor allem deshalb, weil die rund 10^6 mal stärkere Wechselwirkung von Elektronen mit fester Materie im Vergleich zur Röntgenstrahlung die Anwendung der dynamischen Theorie zur rechnerischen Auswertung nötig macht [4]. Die grossen Fortschritte im Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops haben es mittlerweile ermöglicht, Strukturen nicht nur rechnerisch über Beugungsexperimente zu bestimmen, sondern sie direkt im Elektronenmikroskop abzubilden. Derartige Abbildungen geben die lokale, also nicht die über ein ganzes Teilchen gemittelte, Struktur wieder. Dadurch sind so auch Strukturdefekte erfassbar.

Der Stand derartiger Techniken wurde 1974 in dieser Zeitschrift durch R. Giovanoli ausführlich geschildert [5]. Ein neuerer Übersichtsartikel fasst speziell die direkte Strukturabbildung in ihrer historischen Entwicklung zusammen [6].

2. Abbildung von Versetzungen

Der entscheidende Schritt, auch nicht streng periodische Strukturen elektronenmikroskopisch zugänglich zu machen, gelang J. W. Menter [7] in den fünfziger Jahren. Am 4. Internationalen Kongress für Elektronenmikroskopie 1958 in Berlin zeigte er Bilder, welche nicht nur Gitterebenen in Phtalocyanin mit einer Periodizität von 12 Å und solche in Molybdäntrioxid in Abständen von nur 6,9 Å klar auflösten, sondern die auch belegten, dass durch Ausnützung des *Moiré*-Effekts an überlagerten dünnen Kristallplättchen Versetzungen sichtbar gemacht werden können [8]. Am gleichen Kongress wurde durch andere Autoren erstmals gezeigt, dass Versetzungen auf Grund der sie umgebenden lokalen Gitterdeformation auch an Einzelkristallen direkt beobachtbar sind [9]. Die Untersuchung von Versetzungs-Typen, deren Orientierung, Wechselwirkungen und Bewegungen stellt seither ein vielbearbeitetes Gebiet insbesondere der Metall- und

Werkstoffkunde dar. Die Möglichkeiten zur detaillierten Untersuchung von Versetzungen und anderen Gitterdefekten wurden stark erweitert durch die Einführung der «weak beam technique» durch *Cockayne* [10]. Diese Methode arbeitet mit nur schwach angeregten Bragg-Reflexen und ergibt um rund einen Faktor zehn schärfere Bilder von Versetzungen, als dies mit den normalerweise verwendeten starken Reflexen der Fall ist. Dadurch kann die apparative Auflösung auch zum Studium von Gitterdefekten voll ausgenützt werden.

3. Abbildung lokaler Struktur-Einzelheiten

Die von *Menter* eingeführte Technik der Gitterebenenabbildung zeigte den Weg zu einer rasanten Entwicklung in Richtung der direkten Abbildung von Kristallstrukturen im atomaren Massstab. Erstaunlicherweise erfolgte diese Entwicklung längere Zeit fast ausschliesslich an Substanzen aus der gleichen strukturellen Familie, nämlich den sogenannten Blockstrukturen von Metalloxiden. Diese waren durch die bahnbrechenden Arbeiten von *A. D. Wadsley* [11] erschlossen worden. Sie enthalten als Bauelemente Koordinations-Oktaeder von Sauerstoffatomen um Metallatome, welche über Ecken zu Blöcken unterschiedlicher Grösse verknüpft sind. Die Blöcke ihrerseits können durch Kantenverknüpfung von Oktaedern oder über Tetraederplätze miteinander verbunden werden. Dadurch ergibt sich eine nahezu unendliche Vielfalt von möglichen (und auch beobachteten) Strukturen mit in der Regel recht grossen Elementarzellen, die schon in den sechziger Jahren im auflösbaren Dimensionsbereich der damaligen Elektronenmikroskope lagen.

Vom chemischen Standpunkt aus besonders interessant an dieser Strukturfamilie ist die Tatsache, dass sich Blöcke unterschiedlicher Grösse auch in nicht periodischer Art und Weise verknüpfen können, wodurch (im Gegensatz zu den klassischen Strukturdefekten wie Versetzungen) die stöchiometrische Zusammensetzung ändert. Es handelt sich also um eigentliche chemische Defekte, welche die lange Zeit bekannte, aber früher nicht verstandene Variationsbreite in der Zusammensetzung derartiger Oxide erklären. Solche aperiodische Strukturen sind einer Bestimmung durch Röntgenbeugung nicht zugänglich.

Während sich die ersten elektronenmikroskopischen Arbeiten auf diesem Gebiet noch mit der *Menter'schen* Methode der zweidimensional aufgelösten Gitterebenenabbildung begnügten und damit doch bereits das Auftreten von ganzen Strukturfamilien mit dazwischenliegenden nichtstöchiometrischen Phasen aufzeigten, z. B. [12], gelang es schon wenige Jahre später, die einzelnen Koordinationspolyeder und damit die Blöcke der eckenverknüpften Oktaeder als solche aufzulösen [13], ja sogar einzelne Punktdefekte sichtbar zu machen und zu interpretieren [14]. Durch den Einsatz von Elektronenmikroskopen mit höherer Beschleunigungsspannung (bis zu 1 MV) ist in den letzten Jahren die Auflösung nochmals

gesteigert worden, und neueste Resultate ergeben überraschend klare Bilder auch sehr komplexer oxidischer Strukturen [15].

Das Aussehen derartiger Aufnahmen ist jedoch stark von experimentellen Bedingungen, insbesondere den Linsenfehlern des Mikroskops, dem Wert der Defokussierung und auch von der Dicke des untersuchten Kristalls abhängig. Zur Sicherung der Interpretation höchstauflöster Bilder ist es deshalb unerlässlich, eine Computersimulation, basierend auf einer Modellstruktur, durchzuführen und berechnete mit beobachteten Bildern bei verschiedenen Defokussierungen zu vergleichen [16]. Ein Beispiel einer solchen Bildberechnung zeigt Abb. 3c. Bei den bisher beschriebenen Resultaten handelt es sich durchwegs um elektronenmikroskopische Strukturbilder im Auflösungsbereich von Koordinationspolyedern. Obschon also hier die einzelnen Atome als solche nicht wiedergegeben werden, besitzen derartige Aufnahmen genügend Aussagekraft, um auch unbekannte Strukturen so zu bestimmen. Dies ist erstmals an einem neuartigen Vanadiumoxid gelungen [17].

Da die Dimensionen der Koordinationspolyeder in der gleichen Grössenordnung liegen wie diejenigen vieler organischer Moleküle, sollten auch solche in ihren Umrissen auf elektronenmikroskopischen Bildern zu erken-

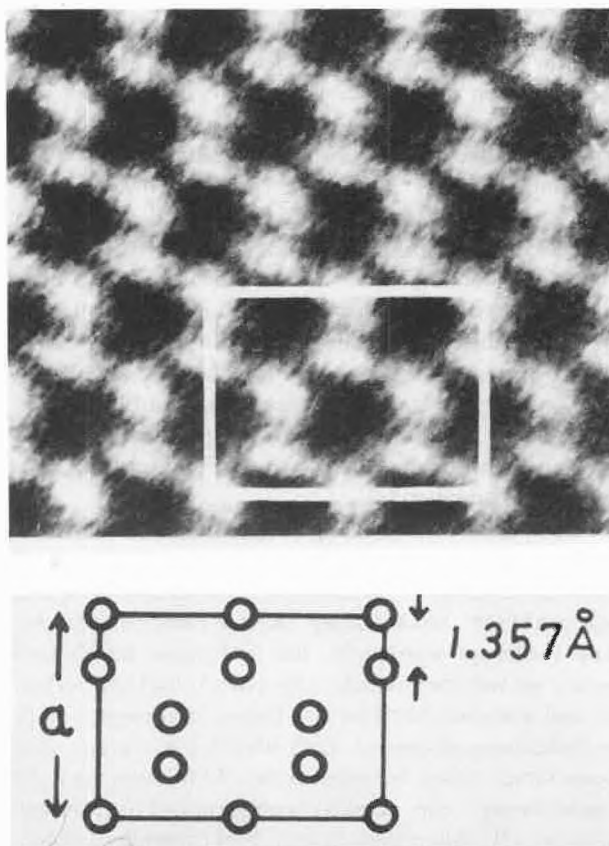


Abb. 1: Abbildung der Kristallstruktur von elementarem Silicium mit atomarer Auflösung, Projektion [110]. Aufnahme *K. Izui et al.* [20].

nen sein, falls sie unter dem Einfluss des Elektronenstrahls nicht zerstört werden. An einem der stabilsten organischen Moleküle überhaupt, dem perchlorierten Kupfer-Phtalocyanin, gelang dies erstmals einer japanischen Arbeitsgruppe [18]. Elektronenmikroskopie in diesem Auflösungsbereich findet heute auch ausgedehnte Anwendungen im Gebiet der Mineralogie, wie dies aus einem kürzlich erschienenen Lehrbuch zu ersehen ist [19].

4. Abbildung von Kristallstrukturen mit atomarer Auflösung

Soll die Auflösung eines elektronenmikroskopischen Bildes ausreichen, einzelne Atome und nicht nur Atomgruppen getrennt wiederzugeben, muss auf entsprechend einfache Kristallgitter als Objekte zurückgegriffen werden. Solche weisen vor allem Metalle und andere einfach kristallisierende Elemente auf. Neben Aufnahmen von Gold, auf die unten noch eingegangen werden soll, sind auf diesem Gebiet vor allem die Resultate von *Izui* an elementarem Silicium erwähnenswert, welche Atome in einem Abstand von nur 1,357 Å noch klar getrennt erkennen lassen [20] (Abb. 1).

Aber auch in molekularen Substanzen scheint eine echt atomare Auflösung, zumindest was die schwereren Atome betrifft, in greifbarer Nähe zu sein. Die neuesten Ergebnisse der Arbeitsgruppe um *Uyeda* zeigen am bereits oben erwähnten perchlorierten Kupfer-Phtalocyanin die Chlor- und Kupferatome individuell aufgelöst,

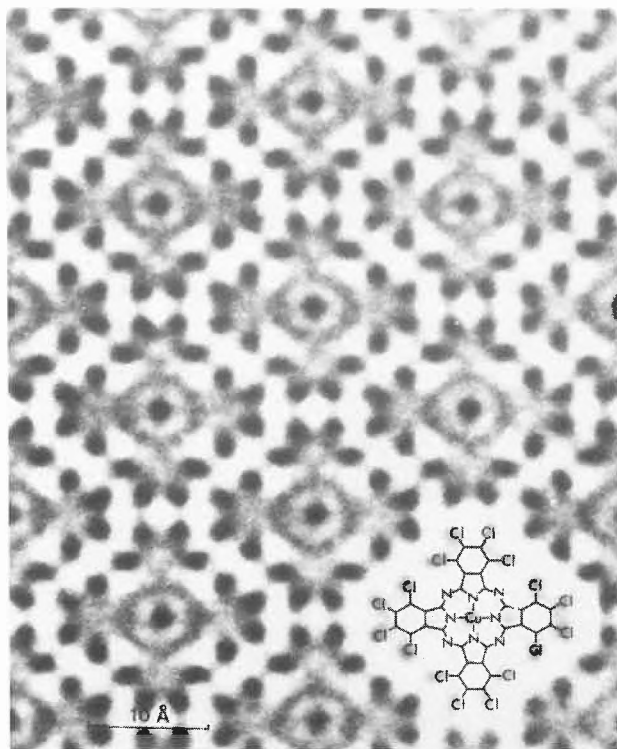


Abb. 2: Abbildung der Struktur von perchloriertem Kupfer-Phtalocyanin. Aufnahme *N. Uyeda* et al. [21].

während die Kohlenstoff- und Stickstoffatome erst als graue verschmierte Zone, die allerdings die Ringform erahnen lässt, in Erscheinung treten [21] (Abb. 2).

In analoger Weise aufgenommene Bilder an «amorphem» Material [22] zeigen in vielen Fällen, z. B. an dünnen Germanium-Aufdampfschichten [23], dass auch hier in Wirklichkeit Mikrokrystallite mit Durchmessern von 10–15 Å vorliegen.

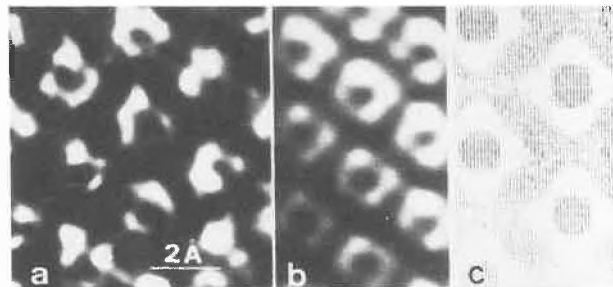


Abb. 3: Ringförmige Feinstruktur in der Abbildung von Goldatomen.

a) elektronenmikroskopisches Bild,
b) optisch gefiltertes Bild,
c) computer-berechnetes Bild.

Aufnahmen und Bildsimulation *H. Hashimoto* et al. [24].

Schliesslich ist in diesem Abschnitt unbedingt auf die von *Hashimoto* veröffentlichten Bilder hinzuweisen, welche sozusagen sub-atomare Details wiedergeben [24]. Die Aufnahmen, auf denen Goldatome nicht als Punkte, sondern ringförmig erscheinen (Abb. 3), fanden seinerzeit sogar Eingang in die Tagespresse. Sie stehen zwar in Übereinstimmung mit computersimulierten Rechenresultaten, aber der Autor betont selber, dass es sich dabei nicht um eine direkt interpretierbare Projektion der Atome bzw. deren Elektronenhülle handelt, sondern vielmehr um einen Beweis dafür, dass das heutige Transmissions-Elektronenmikroskop im Prinzip ein Auflösungsvermögen besitzt, welches unter den interatomaren Abständen in Goldkristallen liegt. Neueste Resultate von *Hashimoto* zeigen sogar, dass die Feinstruktur der Bilder von der Art, bzw. der Ordnungszahl der abgebildeten Atome abhängig ist und damit eine Identifizierung gestattet [25]. Damit wäre eine direkte Brücke von der Morphologie zur Analytik geschlagen, wenn auch derartige Arbeiten bis jetzt auf einfache Metallgitter beschränkt sind.

Wenn in diesem Abschnitt wiederholt von atomarer Auflösung die Rede war, ist, um Missverständnissen vorzubeugen, darauf hinzuweisen, dass zwar zwischenatomare Abstände in den Bildern aufgelöst wurden, dass es sich aber dennoch nicht um die Sichtbarmachung von einzelnen Atomen handelt. Bei den untersuchten Präparaten handelt es sich nämlich immer um sehr dünne (vorzugsweise weniger als 100 Å dicke) Kristallite, und damit stellen die Bilder zweidimensionale Projektionen einer dreidimensionalen, wenn auch sehr dünnen Probe dar. Der einzelne Bildpunkt entspricht damit nicht einem

Einzelatom, sondern einer Kolonne exakt übereinander und parallel zum einfallenden Elektronenstrahl angeordneter Atome.

5. Abbildung von isolierten Einzelatomen

Auch dieses extreme Ziel, die Abbildung wirklich isolierter Einzelatome, ist für den Fall eines schweren Elements auf einer sehr dünnen Trägerfolie aus leichtem Material bereits vor einigen Jahren realisiert worden [26]. Etwa gleichzeitig gelang ein ähnliches Resultat der Arbeitsgruppe von *Crewe* [27] mit Hilfe des Raster-Durchstrahlungs-Elektronenmikroskops, einer auf der Idee von *v. Ardenne* [2] aufbauenden Weiterentwicklung (zu deren Funktionsweise vgl. auch [5]).

Heute kann die Markierung von Molekülen mit schweren Elementen wie Iod oder Quecksilber und die Abbildung dieser Markierungsatome sogar bereits als Hilfsmittel zur Strukturaufklärung von Makromolekülen herangezogen werden [28]. Immerhin ist zu beachten, dass für solche Anwendungen nicht nur die Mikroskopie an sich, sondern vor allem auch die Probenvorbereitung sehr hohe experimentelle Anforderungen stellt.

6. Untersuchung von elektronenstrahlempfindlichen Proben

Es ist kein Zufall, dass die oben beschriebenen Resultate höchster Auflösung an Oxiden, Elementen oder besonders stabilen organischen Molekülen erzielt wurden. Es sind dies nämlich diejenigen Stoffe, welche besonders beständig sind gegenüber dem Einfluss hochenergetischer Elektronen im Vakuum. Der Chemiker hat selbstverständlich oft Probleme, bei denen auch detaillierte strukturell-morphologische Untersuchungen an nicht sehr stabilen Substanzen wünschenswert erscheinen. Der einzige Weg, diese Stoffe der hochauflösenden Elektronenmikroskopie zugänglich zu machen, liegt in einer Reduzierung der für die Herstellung eines Bildes benötigten Dosis von Elektronen auf einer bestimmten Probenstelle. Dazu gibt es grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten:

nur punktwises Abtasten der Probe mit dem Elektronenstrahl; Reduktion der Bestrahlungsdauer durch Fokussierung an einer anderen, benachbarten Objektstelle; Reduktion der Belichtungszeit; nachträgliche Verarbeitung der Information aus verrauschten Bildern. Alle vier Wege wurden in den letzten Jahren beschrritten und haben zumindest zu Teilerfolgen geführt.

Die punktwise Objektastastung ist im bereits erwähnten Raster-Durchstrahlungs-Elektronenmikroskop (Scanning Transmission Electron Microscope, STEM) realisiert [27]. In diesem Gerät wird durch das Abrastern der Probe mit dem Elektronenstrahl die zur Erzeugung der Bildinformation von jeder Probenstelle benötigte Anzahl Elektronen pro Flächeneinheit sozusagen portionenweise, in zeitlichen Abständen, zugeführt. Die Objektstellen können sich in der Zwischenzeit «erholen», d. h. lokale Erhitzungen können wieder abgebaut und even-

tuell sogar gebrochene Bindungen wieder neu geknüpft werden. Ein derartiges STEM wurde in den letzten Jahren am Biozentrum der Universität Basel aufgebaut und steht grundsätzlich auch einem weiteren Benutzerkreis offen [29].

STEM-Zusatzgeräte werden heute zudem zu den meisten kommerziellen Transmissions-Elektronenmikroskopen angeboten, erbringen aber, da es sich nicht um Ultra-hochvakuum-Geräte handelt, nicht ganz die gleichen Ergebnisse wie ausschliesslich für den STEM-Betrieb konzipierte Geräte.

Im konventionellen Elektronenmikroskop wird normalerweise eine Probenstelle nicht nur während der photographischen Aufnahme bestrahlt, sondern eine oft erheblich längere Zeit während der Suche eines passenden Bildausschnittes und vor allem während der Astigmatismus-Korrektur und der Fokussierung. In Japan wurde vor kurzem ein Zusatzgerät entwickelt, welches es gestattet, unmittelbar neben der interessierenden Stelle die vorbereitenden Schritte durchzuführen und erst für die eigentliche Aufnahme auf die wichtige Probenstelle zuzugehen. Dies erfolgt durch elektromagnetische Strahlableitung [30]. Mit dieser Methode gelang es erstmals, auch Bilder mit molekularer Auflösung an nicht mit Chlor substituiertem Phthalocyanin zu registrieren [31]. Eine weitere Reduktion der für die Bilderzeugung benötigten Strahlendosis wird möglich, wenn die Information nicht auf photographischem Film, sondern über einen Bildwandler und eine Fernsehkette auf Magnetband gespeichert wird. Diese Möglichkeit, welche zudem die Verfolgung dynamischer Vorgänge erlaubt (s. unten), wurde ebenfalls in den letzten Jahren zur vollständigen Praxisreife entwickelt [32].

Über die Möglichkeiten zur nachträglichen Bildverarbeitung durch optisches Filtern wurde bereits in [5] berichtet, und auch die Arbeit von *Murata* [31] geht näher darauf ein. Abb. 3 b zeigt ein Anwendungsbeispiel. Ausführlich besprochen werden Bildverarbeitungstechniken in einem Buch von *Misell* [33].

7. Elementspezifische Analytik im Elektronenmikroskop

Mit Ausnahme der einen Arbeit von *Hashimoto* et al. [25] liefern alle bisher besprochenen Abbildungsarten ausschliesslich strukturspezifische Informationen, geben aber keine Hinweise auf die chemische Zusammensetzung der Proben. Die Unterscheidung von Elementen auf Grund der Feinstruktur des Bildes erfordert extrem hohes Auflösungsvermögen und grossen Rechenaufwand, so dass sie zur Zeit sicher nicht als allgemein zugängliche Routinemethode bezeichnet werden kann.

Anders verhält es sich mit der energiedispersiven Spektroskopie der unter dem Einfluss des Elektronenstrahls im Präparat entstehenden Röntgenstrahlung (EDS). Zusätze zu Elektronenmikroskopen, welche diese elementspezifische Analysenmethode ermöglichen, wurden zwar schon in den sechziger Jahren angeboten, doch erst durch die Verfügbarkeit der STEM-Einrichtungen zu

Transmissions-Mikroskopen konnte ein genügend gebündelter und intensiver Elektronenstrahl auf eine kleine Probenstelle fokussiert und damit quantitative Analysen durchgeführt werden.

Eine ideale Ergänzung, besonders für die Analyse leichter Elemente, welche mit EDS nicht erfasst werden können, verspricht die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie zu werden (EELS). Da diesen analytischen Techniken am letzten europäischen Elektronenmikroskopie-Kongress 1980 in Den Haag ein ganzer Band der Proceedings gewidmet wurde [34], sei hier auf die Aufführung einzelner Arbeiten verzichtet.

8. Direkte Beobachtung dynamischer Vorgänge

Ein Wunschziel des chemisch interessierten Elektronenmikroskopikers ist sicher seit langem die direkte Beobachtung chemischer Reaktionen im Präparat, wenn möglich mit atomarer Auflösung. Im Grenzfall würde dies einen direkten Zugang zu Reaktionsmechanismen erschliessen. Obschon dieses Ziel heute noch nicht erreichbar ist, ist seine Realisierung in den letzten Jahren doch in den Bereich des Möglichen gerückt.

Der erste Bericht über die in-situ Beobachtung einer Reaktion zwischen einem festen Stoff und einem Gas stammt bereits aus dem Jahre 1958 von Hashimoto [35]. Naturgemäss erfolgte sie jedoch noch im konventionellen Auflösungsbereich. In den folgenden Jahren wurden wohl zahlreiche Probenhalter beschrieben, welche die Verfolgung dynamischer Vorgänge beim Aufheizen oder Abkühlen des Präparats, bei seiner Reaktion mit Gasen oder bei mechanischer Beanspruchung erlaubten, doch gestatteten die Bildaufzeichnungs-Möglichkeiten lange Zeit nicht, diese Techniken mit Hochauflösung zu kombinieren. Erst die Entwicklung von Vakuumfilmkameras mit hochempfindlichen Filmen und vor allem von Bildwandler/Bildverstärker-Fernsehketten [32] reduzierten die «Belichtungszeit» für ein Einzelbild soweit, dass diese Kombination realisierbar wurde. Erste Berichte über die Registrierung von Objektveränderungen auf kontinuierliche Art und Weise mit einer Auflösung im Gitterebenenbereich erfolgten Mitte der siebziger Jahre. So berichteten Dexpert et al. [36] über eine durch den Elektronenbeschuss induzierte Zersetzungsreaktion von Hydroxidsalzen, die durch Gitterebenenabbildung kontinuierlich verfolgt werden konnte, und Maas [37] beobachtete direkt das Wachstum von Whiskers und anderen Kristallen unter Kombination von kontinuierlichen Aufnahmen und statischen Höchstauflösungsbildern.

Das eigentliche Ziel, die direkte Registrierung eines dynamischen Prozesses mit atomarer Auflösung, wurde zwar noch nicht für den Fall einer chemischen Reaktion realisiert, jedoch für das Wandern von Stapelfehlern und Zwillingsgrenzen in dünnen Goldschichten. Der dies aufzeichnende Film von Hashimoto, aus dem Abb. 4 eine Momentaufnahme wiedergibt, stellte in der Tat den Höhepunkt des letzten europäischen Elektronenmikroskopie-Kongresses dar [38].

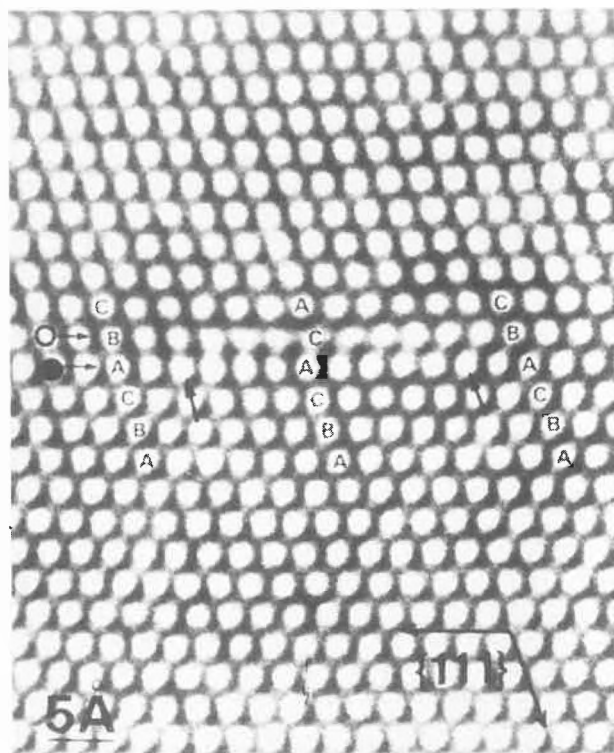


Abb. 4: Stapelfehler in einem Goldkristall. Aufnahme H. Hashimoto et al. [38].

9. Schlussbemerkungen

Die Auswahl der in diesem Übersichtsartikel als Beispiele zitierten Arbeiten ist naturgemäss stark persönlich gefärbt und kann keine auch nur annähernde Vollständigkeit anstreben. Einen vertiefenden Überblick über den heutigen Stand der Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie ermöglichen die in zweijährlichem Rhythmus erscheinenden Kongressbände der internationalen und europäischen Tagungen [39–42], sowie insbesondere das ausschnittsweise bereits mehrfach zitierte Nobel Symposium 47 [43]. Speziell den chemischen Anwendungen ist erstmals auch ein neueres Lehrbuch gewidmet [44]. Entwicklung und Zukunftsaussichten der Elektronenmikroskopie bilden das Thema des Jubiläumshäftes der Japanischen Elektronenmikroskopischen Gesellschaft von 1979 [45].

In Anbetracht der raschen Fortschritte auf dem Gebiet darf man bestimmt mit Spannung dem 10. Internationalen Kongress für Elektronenmikroskopie in Hamburg entgegensehen, der 1982, im Jahre des fünfzigsten Jahrestags der Erfindung des Elektronenmikroskops, stattfindet.

Den Herren Hashimoto, Izui und Uyeda sei herzlich für die Bewilligung zur Wiedergabe der Figuren gedankt.

Das Literaturverzeichnis finden Sie auf der folgenden Seite.

Literatur

- 1 C. J. Burton: *Analyt. Chem.* 21 (1949) 36.
- 2 M. v. Ardenne: *Z. f. Physik* 109 (1938) 553.
- 3 P. Goodman (editor): *Fifty Years of Electron Diffraction*, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1981.
- 4 J. M. Cowley: *Crystal Structure Determination by Electron Diffraction*, Pergamon Press Ltd., London, 1968.
- 5 R. Giovanoli: *Chimia* 28 (1974) 132.
- 6 J. R. Günter: *Neue Zürcher Zeitung*, Nr. 290, Beilage «Forschung und Technik», 13. Dezember 1978.
- 7 J. W. Menter: *Proc. Roy. Soc. A* 236 (1956) 119.
- 8 J. W. Menter: 4. Intern. Kongr. f. Elektronenmikr., Verhandlg. Bd. I, Springer Verlag, Berlin, 1960, p. 320.
- 9 P. B. Hirsch, A. Howie und M. J. Whelan: 4. Intern. Kongr. f. Elektronenmikr., Verhandlg. Bd. I, Springer Verlag, Berlin, 1960, p. 527.
- 10 Proc. Symp. on Weak-Beam Microscopy, *J. of Microsc.* 98/2 (1973).
- 11 A. D. Wadsley: *Helv. Chim. Acta*, Fasc. Extraord. A. Werner, (1967) 207.
- 12 J. G. Allpress: *J. Solid State Chem.* 1 (1969) 66.
- 13 J. G. Allpress und J. V. Sanders: *J. Appl. Crystallogr.* 6 (1973) 165.
- 14 S. Iijima, S. Kimura und M. Goto: *Acta Crystallogr. A* 29 (1973) 632.
- 15 S. Horiuchi, in: [43], p. 75.
- 16 E. J. Kirkland, B. M. Siegel, N. Uyeda und Y. Fujiyoshi: *Ultramicrosc.* 5 (1980) 479.
- 17 Y. Fujiyoshi, K. Ishizuka und N. Uyeda: *J. Electron Microsc.* 26 (1977) 47.
- 18 N. Uyeda, T. Kobayashi, E. Suito, Y. Harada und M. Watanabe: *Microscopie Electronique 1970 Grenoble*, Vol. I, Soc. Franç. Micr. Electr. Paris, 1970, p. 23; *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 5181.
- 19 H. R. Wenk (editor), *Electron Microscopy in Mineralogy*, Springer Verlag, Berlin, 1976.
- 20 K. Izui, S. Furuno und H. Otsu: *J. Electron Microsc.* 26 (1977) 129.
- 21 N. Uyeda, T. Kobayashi, K. Ishizuka und Y. Fujiyoshi: in: [43], p. 47.
- 22 V. E. Cosslett und D. J. Smith, in: [43], p. 39.
- 23 Y. Saito und M. Shiojiri: *Proc. 8th Intern. Vacuum Congress Cannes 1980*, Vol. I, Soc. Franç. du Vide, Paris, 1980.
- 24 H. Hashimoto, H. Endoh, T. Tanji, A. Ono und E. Watanabe: *J. Phys. Soc. Japan* 42 (1977) 1073.
- 25 H. Hashimoto, H. Endoh, Y. Takai, H. Tomioka und Y. Yokota, in: [43], p. 23.
- 26 H. Hashimoto, A. Kumao, K. Hino, H. Yotsumoto und A. Ono: *Jap. J. Appl. Phys.* 10 (1971) 1115.
- 27 A. V. Crewe: *Proc. 5th Intern. Congr. Electron Microsc.* Manchester 1972, The Institute of Physics, London, 1972, p. 640.
- 28 F. P. Ottensmeyer, D. P. Bazett-Jones, R. M. Henkelman, A. P. Korn und R. F. Whiting, in: [43], p. 257.
- 29 A. Engel, J. Dubochet und E. Kellenberger: *Scanning Electron Microscopy 1977*, Vol. I. IIT Research Inst. Chicago, 1977, p. 371.
- 30 Y. Fujiyoshi, T. Kobayashi, K. Ishizuka, N. Uyeda, Y. Ishida und Y. Harada: *Ultramicrosc.* 5 (1980) 459.
- 31 Y. Murata, J. R. Fryer und T. Baird: *J. of Microsc.* 108 (1976) 261.
- 32 K.-H. Herrmann, D. Krahl und H.-P. Rust: *Kristall u. Technik* 14 (1979) 1255.
- 33 D. L. Misell: *Image Analysis, Enhancement and Interpretation*, in: *Practical Methods in Electron Microsc.* Vol. 7, North Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1978.
- 34 [42], Vol. III.
- 35 H. Hashimoto, K. Tanaka und E. Yoda: *J. Electron Microsc.* 6 (1958) 8.
- 36 H. Dexpert, G. Schiffmaker und P. Caro: *J. Solid State Chem.* 15 (1975) 301.
- 37 A. Maas, in: [39], p. 524.
- 38 H. Hashimoto, T. Yokota, Y. Takai, M. Tomita, T. Kori, M. Fujino und H. Endoh, in: [42], Vol. I, p. 118.
- 39 *Electron Microscopy 1974*, 8th Intern. Congr. Electron Microsc. Canberra, Vols. I & II, The Australian Academy of Science, Canberra, 1974.
- 40 *Electron Microscopy 1976*, 6th Europ. Congr. Electron Microsc. Jerusalem, Vols. I & II, TAL Intern. Publ. Comp., Israel, 1976.
- 41 *Electron Microscopy 1978*, 9th Intern. Congr. Electron Microsc. Toronto, Vols. I, II & III, Microsc. Soc. Canada, Toronto, 1978.
- 42 *Electron Microscopy 1980*, 7th Europ. Congr. Electron Microsc. The Hague, Vols. I, II, III & IV, 7 Eur. Congr. E. M. Foundation, Leiden, 1980.
- 43 *Nobel Symposium 47: Direct Imaging of Atoms in Crystals and Molecules*, (editor: E. Kihlborg), *Chemica Scripta* 14 (1978/79).
- 44 J. R. Fryer: *The Chemical Applications of Transmission Electron Microscopy*, Academic Press, London, 1979.
- 45 *Development of Electron Microscopy and its Future*, *J. Electron Microsc.* 28, Supplement (1979).

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.

Dilatometrische Bestimmung von Sorptionsisothermen binärer flüssiger Mischungen*

Hans Arm**, René Christen und Rudolf Hauser
Institut für organische Chemie der Universität Bern, CH-3012 Bern

Abstract

The individual adsorption isotherms of the components of a binary liquid solution can be determined by dilatometric measurements, if the volume of the adsorbed phase is known or defined. A suitable dilatometer is described. Applications of this method will be discussed later.

Im System flüssige Komponente A + flüssige Komponente B + festes Adsorbens wird die Adsorption von A für den gesamten Konzentrationsbereich zwischen reinem A und reinem B üblicherweise wie folgt definiert [1]:

$$\frac{n_0 \cdot \Delta x_A}{m_s} = n_{A2} (1 - x_{A1}) - n_{B2} \cdot x_{A1} \quad (1)$$

(Index 1: nicht sorbierte Phase; Index 2: sorbierte Phase; $n_0 = n_{A1} + n_{B1} + n_{A2} \cdot m_s + n_{B2} \cdot m_s$; n_0 : Gesamt molzahl im System; n_{A1} : Molzahl von A in Phase 1; n_{B1} : Molzahl von B in Phase 1; n_{A2} : Molzahl von A in Phase 2 pro Gramm Sorbens; n_{B2} : Molzahl von B in Phase 2 pro Gramm Sorbens; m_s : Masse des Sorbens;

$\Delta x_A = x_{A0} - x_{A1}$; $x_{A0} = (n_{A1} + n_{A2} \cdot m_s) / n_0$; $x_{A1} = n_{A1} / (n_{A1} + n_{B1})$; Δx_A :

Änderung des Molenbruches von A beim Sorptionsprozess; x_{A0} : Bruttomolenbruch von A im Gesamtsystem; x_{A1} : Molenbruch von A in der Phase 1 nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes).

Die Werte ($n_0 \cdot \Delta x_A / m_s$) sind experimentell leicht bestimmbar und ihre graphische Darstellung in Abhängigkeit von x_{A1} liefert die sogenannte zusammengesetzte Sorptionsisotherme. Diese sagt jedoch über die tatsächlich sorbierten Molzahlen der Komponenten A und B, welche in Gleichung (1) als Unbekannte auftreten, nichts aus; um diese und damit die individuellen Isothermen von A (n_{A2} in Abhängigkeit von x_{A1}) und B (n_{B2} in Abhängigkeit von x_{A1}) zu berechnen, ist eine zusätzliche Bestimmungsgleichung nötig. Dafür sind verschiedene Möglichkeiten vorgeschlagen worden: entweder theoretische Ansätze, bei welchen n_{A2} und n_{B2} durch bestimmte Isothermentypen, wie diejenigen von *Freundlich* [2,3] und *Langmuir* [4], ersetzt werden, oder experimentell unter Beizug von aus der Dampfadsorption übernommenen Messwerten [5,6].

Im folgenden wird gezeigt, dass auch die Dilatometrie unter bestimmten Voraussetzungen als experimentelle Methode zur Bestimmung der individuellen Isothermen herangezogen werden kann.

Theorie

Die beim Sorptionsprozess auftretende Volumenänderung ΔV beträgt

$$\Delta V = V_g - V_a$$

(V_g : Gesamtvolumen des Systems nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung; V_a : Summe der Volumina der ungemischten Einzelkomponenten).

Mit

$$V_a = V_{SM} + V_A + V_B$$

und

$$V_g = V_{SM} + V_{AB1} + V_{AB2}$$

(V_{SM} : Volumen der Sorbensmatrix; V_a : Volumen der Komponente A; V_B : Volumen der Komponente B; V_{AB1} : Volumen der nichtadsorbierten Phase 1; V_{AB2} : Volumen der adsorbierten Phase 2)

folgt:

$$\Delta V = V_{AB1} + V_{AB2} - V_A - V_B \quad (2)$$

V_{AB1} kann ausgedrückt werden durch:

$$V_{AB1} = \frac{n_{A1} \cdot M_A + n_{B1} \cdot M_B}{d_{AB}}$$

(M_A : Molekulargewicht von A; M_B : Molekulargewicht von B; d_{AB} : Dichte der Phase 1)

$$n_{A1} \cdot M_A + n_{B1} \cdot M_B = V_{AB1} \cdot d_{AB}$$

* 1. Mitteilung über Sorptionsprozesse an Silikagel
Eingegangen am 25. September 1981.

** Korrespondenzadresse:
Prof. H. Arm, Institut für organische Chemie der Universität
Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern.

Division durch $(n_{A1} + n_{B1})$ ergibt:

$$x_{A1} \cdot M_A + (1 - x_{A1}) M_B = V_{AB1} \cdot d_{AB} \cdot \frac{x_{A1}}{n_{A1}}$$

$$n_{A1} = \frac{V_{AB1} \cdot d_{AB} \cdot x_{A1}}{x_{A1} \cdot M_A + (1 - x_{A1}) M_B}$$

Einsetzen von

$$n_A = n_{A1} + n_{A2} m_s$$

(n_A : Gesamtmolzahl von A im System)

ergibt:

$$n_{A2} = \frac{n_A [x_{A1} \cdot M_A + (1 - x_{A1}) M_B] - V_{AB1} \cdot d_{AB} \cdot x_{A1}}{m_s [x_{A1} \cdot M_A + (1 - x_{A1}) M_B]}$$

Ersetzt man in diesem Ausdruck V_{AB1} gemäss (2), so erhält man:

$$n_{A2} = \frac{n_A [x_{A1} \cdot M_A + (1 - x_{A1}) M_B] + (V_{AB2} - \Delta V - V_A - V_B) d_{AB} \cdot x_{A1}}{m_s [x_{A1} \cdot M_A + (1 - x_{A1}) M_B]} \quad (3)$$

und aus einer analogen Ableitung für n_{B2} :

$$n_{B2} = \frac{n_B [x_{A1} \cdot M_A + (1 - x_{A1}) M_B] + (V_{AB2} - \Delta V - V_A - V_B) d_{AB} (1 - x_{A1})}{m_s [x_{A1} \cdot M_A + (1 - x_{A1}) M_B]} \quad (4)$$

Die pro Gramm Sorbens adsorbierten Molzahlen n_{A2} und n_{B2} sind also dilatometrisch bestimmbar, sofern das Volumen der adsorbierten Phase bekannt ist oder definiert wird und sofern die Abhängigkeit der Dichte d_{AB} vom Molenbruch x_{A1} für das binäre System A + B bekannt ist. Letztere kann zum Beispiel aus den im nachstehend beschriebenen Dilatometer messbaren Exzessvolumina V^E berechnet werden.

Dilatometer

Für unsere Messungen wurde ein Zweikammertyp mit Titrationssystem konstruiert [7, 8], wobei ein von *Jahr* [9] vorgeschlagenes Bauprinzip teilweise übernommen wurde (Abb. 1).

Zwei konzentrisch angeordnete Glasrohre C und D (KPG-Rohr) sind seitlich durch miteinander über Stangen verschraubbare Metallflansche (E, E') abgeschlossen. Die äussere Kammer (F) wird über zwei Stützen (G, G') an einen Wasser-Umwälzthermostat angeschlossen. Die innere Kammer wird durch einen mit einem Schraubmechanismus (H) verschiebbaren Teflonkolben (J) in den Reaktionsraum (K) und den Vorratsraum (L) unterteilt. Bei der Messung von Volumeneffekten binärer Mischungen enthält K die eine, L die andere Komponente; bei der Untersuchung von Sorptionsprozessen enthält K eine Suspension des Sorbens in der einen Komponente und L die andere Komponente. Reaktionsraum und Vorratsraum sind durch einen Verbindungs-

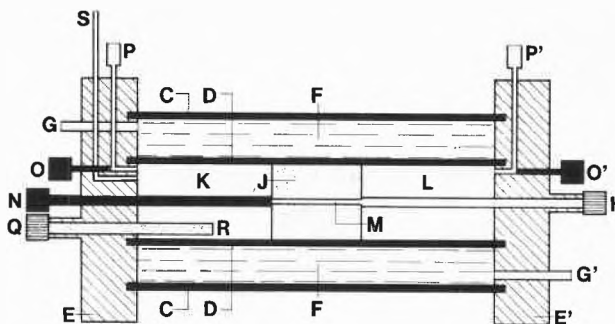


Abb. 1: C, D: Glasrohre; E, E': Metallflansche; F: äussere Kammer (thermostatisiert); G, G': Stützen für Wasser-Umwälzthermostat; H: Schraubmechanismus zum Verschieben des Teflonkolbens J; K: Reaktionsraum; L: Vorratsraum; M: Verbindungskanal; N: Schliessmechanismus für M; O, O': Hähne zum Verschiessen der Einfüllöffnungen P und P'; Q: Mikrometerschraube zum Verschieben des Teflonkolbens R; S: Messkapillare.

kanal (M) im Teflonkolben (J) miteinander verbunden. M kann mit einem Schliessmechanismus (N) von aussen geöffnet oder geschlossen werden. Die Beziehung zwischen Kolbenvorschub und verschobenem Volumen muss mit Eichmessungen möglichst genau ermittelt werden. Reaktionsraum und Vorratsraum können von aussen über mit Hähnen (O, O') abschliessbare Einfüllöffnungen (P, P') mit Flüssigkeiten beschickt werden (Suspensionen müssen vor dem definitiven Zusammenbau in den Reaktionsraum eingefüllt werden). Zusätzliche abschliessbare Entlüftungskanäle (in der Abbildung nicht angegeben) gewährleisten ein luftblasenfreies Einfüllen der Komponenten. Die beim Mischprozess auftretende Volumenänderung wird durch einen mit einer (ebenfalls in Volumeneinheiten geeichten) Mikrometerschraube (Q) verschiebbaren kleinen Teflonkolben (R) durch Einstellen des Flüssigkeitsmeniskus auf eine Marke der Messkapillare (S) kompensiert. Der Reaktionsraum (K) wird während der Gleichgewichtseinstellung mit einem Rührmagneten gerührt. Die Probenentnahme zur Bestimmung des Molenbruches x_{A1} erfolgt mit einer Injektionsspritze aus der Messkapillare (S). Die entnommenen Mengen müssen bei der Berechnung der Gesamtmolzahlen im System berücksichtigt werden.

Das nutzbare Volumen des Reaktionsraumes (K) beträgt ca. 75 cm³. Die Volumenänderungen können auf $\pm 0,003$ Prozent des Gesamtvolumens genau gemessen werden; dies ist ein typischer Wert für den mittleren Fehler der Einzelmessung. Für das System Benzol + Cyclohexan + Silikagel ist nach jedem Titrationsschritt das Gleichgewicht nach ca. 30 Minuten erreicht.

Über Anwendungen der hier vorgeschlagenen Methode wird in später folgenden Arbeiten berichtet.

Literatur

- 1 J. J. Kipling: Adsorption from solutions of nonelectrolytes, Academic Press, London and New York, 1965.

- 2 B. Gustaver: Kolloid-Z., 31 (1922) 358.
- 3 F.E. Bartell und G.N. Scheffler: J. Amer. Chem. Soc. 53 (1931) 2507.
- 4 D.H. Everett: Trans. Far. Soc. 60 (1964) 1803, 61 (1965) 2478.
- 5 J.J. Kipling und D.A. Tester: J. Chem. Soc. (1952) 4123.

- 6 A. Blackburn und J.J. Kipling: J. Chem. Soc. (1954) 3819.
- 7 R. Christen: Dissertation Bern (1976).
- 8 R. Hauser: Dissertation Bern (1981).
- 9 K.F. Jahr, E. Gegner, G. Wiese und J. Fuchs: Ang. Chem. 78 (1966) 304.

Vortragsreferate

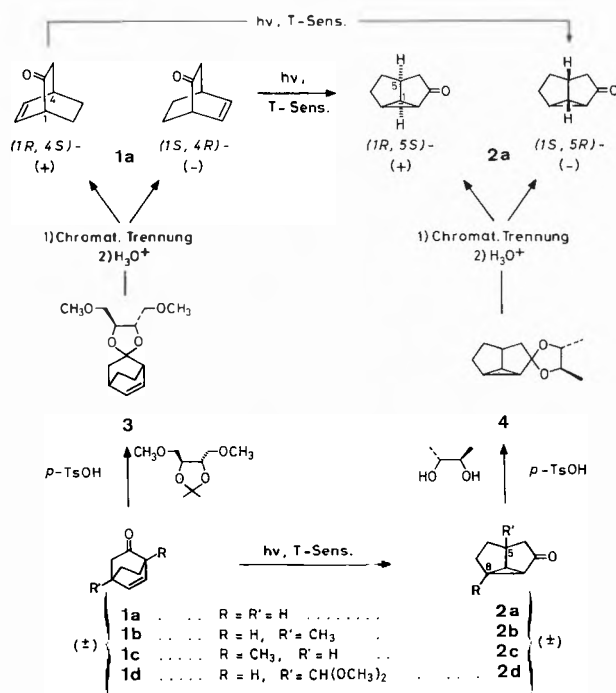
Chemische Gesellschaft Basel

18. Juni 1981

Prof. Dr. Kurt Schaffner und Dr. Martin Demuth, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Synthese polycyclopentanoider Naturstoffe aus photochemisch hergestellten Synthonen

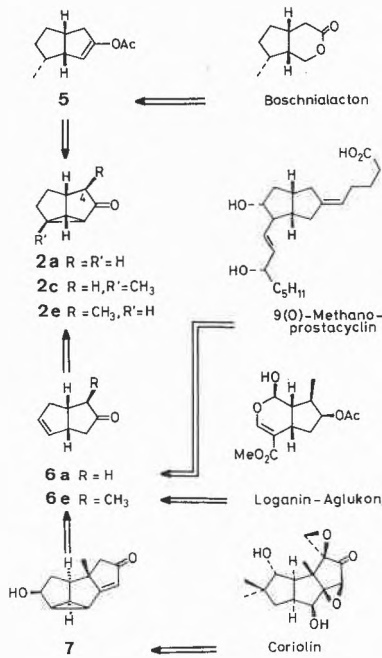
Verbindungen vom Typus **2** bieten sich als höchst attraktive Synthone an für zahlreiche polycyclopentanoide Terpene und Prostacyclin-Analoga [1], die gegenwärtig eine zentrale Stellung als Syntheseeziele einnehmen [2]. Sie lassen sich problemlos und in hohen Ausbeuten aus billigen Grundstoffen herstellen. Die Diels-Alder-Additionen von 2-Chloroacrylnitril an die substituierten Cyclohexadiene (\rightarrow **1b-d**) erfolgen mit hoher Regioselektivität, die sich im Fall der Methylsterivate **1b** und **1c** durch die Reaktionstemperatur einfach steuern lässt (z. B. Toluol \rightarrow **2c** in 85% Ausbeute; alle Ausbeuten für isolierte Reinprodukte) [1 a, 3]. Die Schlüsselreaktion **1a** \rightarrow **2a** [4] (Schema 1) ist eine Triplet-sensibilisierte photochemische Oxadi- π -methan-Umlagerung. Sie lässt sich in Aceton, das gleichzeitig Lösungsmittel und Sensibilisator ist, mit 300 nm-Licht in chemischen Ausbeuten von $\geq 85\%$ **2a** und einer Quantenausbeute von 1,0 ausführen. Ebenfalls nahezu quantitative Ausbeuten ergeben sich für **2b-d** bei der Bestrahlung mit Licht > 340 nm und mit



Schema 1: Triplet-sensibilisierte Oxadi- π -methan-Umlagerung **1** \rightarrow **2** und Enantiomerentrennung von Ausgangsmaterial (**1a**) und Photoprodukt (**2a**)

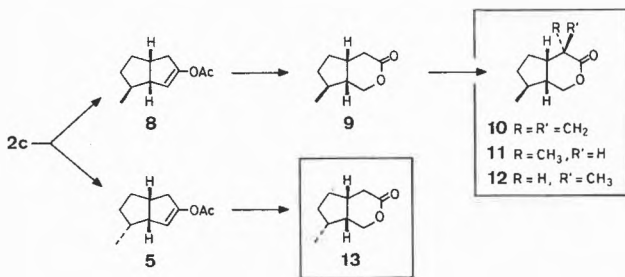
Acetophenon als Sensibilisator. Die Herstellung der optisch reinen Enantiomeren Synthone **2a** durch Racematauftrennung kann wahlweise auf den Stufen **1a** und **2a** erfolgen. Die Sequenzen von Acetalisierung und chromatographischer Auftrennung und Hydrolyse der Diastereoisomeren **3** und **4** lassen sich ohne wesentliche Substanzverluste durchführen. Die Auftrennung ist besonders einfach im Falle von **4**. Mit dem Zugang zu den beiden Enantiomeren von **2a** steht somit ein optimales chirales Angebot an Synthonen für die Syntheseplanung zur Verfügung. Stereo- und regiochemische Überlegungen liessen erwarten, dass sich die Verbindungen vom Typus **2** aus strukturellen Gründen durch weitgehend einheitliche und voraussagbare Reaktionsweisen auszeichnen (Schema 2). So war schon bekannt [5], dass der Dreiring von **2a** reaktiv bevorzugt an der lateralen Bindung geöffnet wird. Eine Umwandlung von **2c** in das Enolacetat **5** erschien daher ebenso realisierbar wie eine electrophil assistierte Dreiringöffnung von **2a** und **2e** mit anschließender Protonelimination zum Enon **6**. Kinetisch kontrollierte Alkylierungen des Enolates von **2** ebenso wie Anlagerungsreaktionen an die Doppelbindung von **6** sollten stereo- und regiochemisch gesteuert ablaufen. Eine schrittweise, jeweils exocyclische Einführung unterschiedlicher Substituenten an C(4) und anschließende Annelierung eines dritten Fünfrings erschien somit möglich, kombiniert mit Anlagerungen vom Prévost-Typus und basenkatalysierten Elimination/Ringschlussreaktionen unter Rückgewinnung des Dreirings (**2a** \rightarrow **2e** \rightarrow **6e** \rightarrow **7**). Retrosynthetische Betrachtungen zeigten so Möglichkeiten auf, **2a** und **2c** als zentrale Bausteine für enantiospezifische Totalsynthesen von verschiedenen Verbindungsgruppen einzusetzen, die z. B. durch deren Vertreter Boschnialacton (über das Zwischenprodukt **5**), 9(0)-Methanoprostacyclin (über **6a**), Loganin (über **6e**) und Coriolin (über **7**) im Schema 2 dargestellt sind. Ferner soll mit **2d** die Pentolenolaktongruppe erschlossen, und mit der in 70–80% Ausbeute erzielbaren Einführung von *m*-Methoxyphenylethyl in die *exo*-C(4)-Stellung von **2a** ein Zugang zu 9,11-Dehydroestronen geschaffen werden.

Die Birch-Reduktion von **2c** und anschließende Zugabe von Acetanhydrid lieferte in 60% Ausbeute ein leicht auftrennbares 1:1-Gemisch der diastereoisomeren Enolacetate **5** und **8** (Schema 3). Die beiden Produkte wurden nacheinander mit Osmiumtetroxid/Natriumperiodat, Natriumborhydrid und wässriger Salzsäure behandelt. Sie ergaben so die Lactone **9** bzw. **13** (Boschnialacton) in je 84% Ausbeute. Das Lacton **9** wurde schliesslich mit Lithiumdiisopropylamid-Dimethyl(methylen)ammoniumiodid, Methyljodid und Diazabicyclononen zum ungesättigten Allodolicholacton (**10**; 80%) umgesetzt. Allodolicholacton (**10**) wurde hiermit erstmals synthetisiert. Es kann ferner nach Literaturangaben [6] zu Iridomyrmecin (**11**) hydriert und das letztere unter Baseneinwirkung zu Isoiridomyrmecin (**12**) isomerisiert werden. Das eindruckliche Potential von **2** als vielseitiges Synthone für totalsynthetische Einsätze wurde damit erstmals illustriert. Wenn zudem auch die problemlose Herstellung mitberücksichtigt wird, dann heben sich die Vorzüge dieses Systems noch akzentuierter nicht nur von den älteren Synthesen [6], sondern auch von neuesten Anstrengungen [7] ab, die zwar im Anschluss an unsere ersten Mitteilungen



Schema 2: Retrosynthetische Planung einiger polycyclopentanoide Naturstoffe, ausgehend von den Synthetonen 2a und 2c

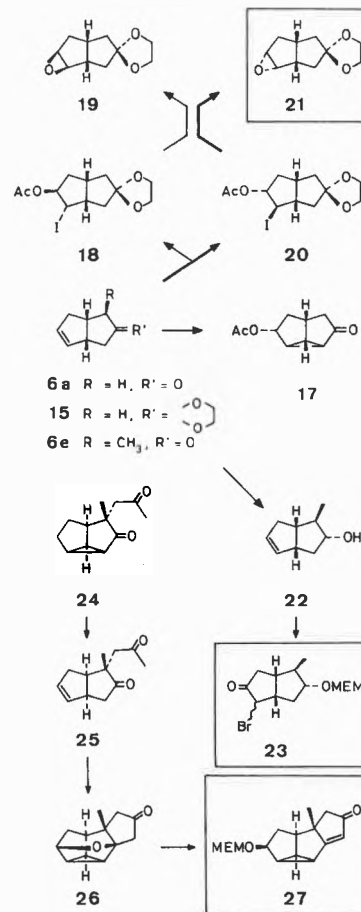
[1, 8] das Strukturprinzip von 2 ebenfalls nutzen, sich aber auf einen kostspieligeren Zugang und eine Variante mit kleinerer synthetischer Potenz beschränken.



Schema 3: Totalsynthese von Allodolicholacton (10), Iridomyrmecin (11), Isoiridomyrmecin (12) und Boschnialacton (13) aus dem Synthon 2c

Chemische Modifikationen des nicht-funktionalisierten Fünfringes von 2 erfolgen im allgemeinen glatt durch Dreiringöffnung mittels sich kooperativ unterstützenden Elektrophilen und Nucleophilen. Diese werden entweder als Gemisch oder in Form von kombiniert zusammengesetzten Reagenzien eingesetzt (z. B. Acetylmethansulfonat und Tetramethylammoniumbromid [9] bzw. Methyl- und Trimethylsilyl-trifluormethansulfonate [10]). Als besonders geeignet erwies sich das polymergebundene silylierende *Nafion*-TMS [1 b, 10, 11], das z. B. 2a in siedendem Benzol in > 95% Ausbeute zu 6a isomerisierte. Ebenso praktisch quantitativ liess sich diese Isomerisierung mit 2e (→ 92% 6e) durchführen, nachdem auch erwartungsgemäss die Methylierung an C(4) von 2a mit Methyljodid nur die *exo*-Konfiguration ergeben hatte. Die Prévost-Addition von Acetylhypodit an die neu geschaffene Doppelbindung von 6a verlief ausserordentlich regio- und stereoselektiv (Schema 4). Anschliessende Behandlung mit Base führte unter Rückbildung des Dreirings zu 17 (6a → 17: 70% Ausbeute). Die Iodwas-

serstoff-Elimination konnte vermieden und stattdessen Epoxidbildung erzielt werden, wenn erst die Ketogruppe von 6a acetalisiert wurde (→ 15; 96%). Die darauffolgende Anlagerung von Acetylhypodit erfolgte noch immer streng regioselektiv, aber sterisch nun auf etwas weniger einheitliche Weise (→ 18: 20 = 1:10). Mit Kaliumcarbonat wurde das Gemisch in die chromatographisch leicht auftrennbaren Epoxide 19 und 21 umgewandelt (15 → 20 → 21; 55% Ausbeute).



Schema 4: Umwandlung des Synthons 2a via 6a und 6e in potentielle Vorstufen des 9(O)-Methanoprostacyclins (21), Loganins (23) und Coriolins (27)

Die Verbindung 23 wurde durch Reduktion von 6e mit Diisobutylaluminiumhydrid zu 22 (95%), Verätherung der *endo*-Hydroxylgruppe mit (Methoxyethoxy)methylchlorid, Anlagerung von unterbromiger Säure an die Doppelbindung und Jones-Oxidation des Bromhydrins hergestellt (22 → 23: > 72% Ausbeute).

Für die *anti*-Annelierung eines dritten Ringes liess sich die ausgeprägte sterische Kontrolle der Alkylierung an C(4) ausnützen. So wurde aus 2e durch *exo*-Alkylierung mit Metallylbromid und Kalium-*t*-butylat und Abspaltung der Methylengruppe mit Osmiumtetroxid und Natriumperodat das Diketon 24 in 64–74% Ausbeute gewonnen. Für die Einführung einer Hydroxylfunktion in 24 wurde nach der erprobten Sequenz 2a → 6a → 17 verfahren. Die anschliessende Cyclisierung mit Kalium-*t*-butylat oder Titanatetrachlorid ergab ein Gemisch, das durch Behandlung mit Methanol zum einheitlichen Ketoäther 26 umgesetzt werden konnte. Schliesslich liess sich die β -Ketoäthergruppierung problemlos mit (Methoxyethoxy)methylchlorid und Natriumhydrid zu 27 öffnen. Die sechsstufige Reaktionsfolge von 24 über 25 und 26 zu 27 konnte in 65–68% Gesamtausbeute durchgeführt werden. Autorreferat

Literaturverzeichnis

- Ein Teil der hier zusammengefassten Resultate ist bereits in den folgenden Kurzmitteilungen veröffentlicht worden:
a) *M. Demuth, P. R. Raghavan, C. Carter, K. Nakano* und *K. Schaffner*: *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 2434; b) *M. Demuth, S. Chandrasekhar, K. Nakano, P. R. Raghavan* und *K. Schaffner*: *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 2440.
- M. Shibasaki, J. Ueda* und *S. Ikegami*: *Tetrahedron Lett.* (1979) 433; *W. H. Parson, R. H. Schlessinger* und *M. L. Quesada*: *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 889; *S. Danishefsky, R. Zamboni, M. Kahn* und *S. J. Etheredge*: *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3460.
- S. Ranganathan, D. Ranganathan* und *A. K. Mehrotra*: *Synthesis* (1977) 289.
- R. S. Givens, W. F. Oettle, R. L. Coffin* und *R. G. Carlson*: *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3957.
- S. A. Monti, D. J. Buecheck* und *J. C. Shepard*: *J. Org. Chem.* 34 (1969) 3080.
- A. F. Thomas* in "The Total Synthesis of Natural Products", J. ApSimon, Ed. Bd. 2, S. 1. Wiley-Interscience (1973); *U. M. Pagnoni, A. Pinetti, R. Trave* und *L. Garanti*: *Aust. J. Chem.* 29 (1976) 1375.
- P. Callant, H. De Wilde* und *M. Vandewalle*: *Tetrahedron* 37 (1981) 2079; *P. Callant, R. Ongena* und *M. Vandewalle*: *ibid.* 2085.
- M. Demuth, P. R. Raghavan* und *K. Schaffner*: *Abst. ESOC I Conference* (1979) 312; *C. Carter, S. Chandrasekhar, M. Demuth, K. Nakano* und *K. Schaffner*: *Abst. VIII IU-PAC Symp. Photochem.* (1980) 100.
- M. Demuth* und *P. R. Raghavan*: *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 2338.
- M. Demuth, G. Mikhail* und *M. V. George*: *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) im Druck.
- S. Murata* und *R. Noyori*: *Tetrahedron Lett.* (1980) 767.

Chemische Gesellschaft Fribourg

27. Oktober 1981

Dr. R. Houriet, Institut Chimie Physique EPFL, 1015 Lausanne

La mesure d'équilibres acide-base en phase gazeuse

Le développement des méthodes expérimentales dans le domaine de la spectrométrie de masse permet l'observation de réactions chimiques en phase gazeuse dans des conditions d'équilibre thermodynamique. Il est possible de déduire de ces expériences des grandeurs thermochimiques importantes telles

que l'affinité de molécules ou d'ions pour des entités telles qu'un proton, un atome d'hydrogène, un anion (hydrure ou halogénure par exemple), un électron, etc.

La détermination de l'affinité protonique (PA) en phase gazeuse est d'une importance toute particulière étant donné le grand nombre d'études entreprises en phase condensée et consacrées à l'étude des effets structuraux et de substituants sur la basicité des molécules. L'importance de la détermination de ces propriétés en phase gazeuse apparaît dans le Schéma 1. D'une part, la détermination de la basicité en phase gazeuse fournit une valeur inhérente à la molécule isolée et par la-même permet la détermination des effets intrinsèques de structure et de substituants. Par ailleurs, la comparaison des grandeurs en phase gazeuse et en phase condensée permet de déterminer les valeurs d'enthalpie de solvation associées à chacune des étapes du Schéma 1. Ces considérations sont également applicables pour les autres grandeurs thermochimiques évoquées plus haut.

Les méthodes expérimentales utilisées sont la spectrométrie de masse à haute pression (HPMS), et la spectrométrie à résonance ionique cyclotronique (ICR). Ces deux méthodes ont fourni un grand nombre de données essentielles pour la compréhension des propriétés moléculaires (pour une revue récente, voir [1]).

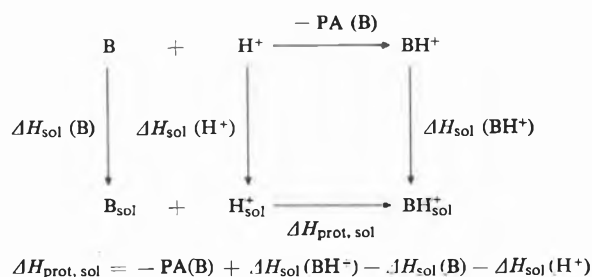
Les conclusions obtenues sur les propriétés basiques (et acides) des composés étudiés peuvent être résumées comme suit:

- Les effets de substituants peuvent être reliés avant tout à la polarisabilité du groupement; ceci a pour conséquence une augmentation monotone de la basicité et de l'acidité par exemple avec l'augmentation de la longueur de la chaîne d'un groupe substituant alkyle. Par contre, il a été trouvé que les effets dipolaires (de type inductif) sont quantitativement moins importants [2].
- Des facteurs entropiques substantiels ont pu être mis en évidence, en particulier lors de changements de structure (acyclique/cyclique par exemple) accompagnant le processus de protonation (voir le cas des α, ω -diaminoalcanes, [1] chap. 9 et [3]).
- Des investigations détaillées sur les systèmes polyfonctionnels permettent de déterminer des valeurs de basicité différentes selon le site de protonation impliqué [4]. Ces résultats peuvent être directement confrontés avec les valeurs de stabilité obtenues par des méthodes de calcul.

L'extension des méthodes expérimentales a pour but d'étendre les possibilités d'investigation à des processus à l'équilibre faisant intervenir des réactions d'échange d'entités telles que les ligands dans les composés organométalliques et les molécules de solvant dans des systèmes d'importance biologique.

Auteuréfé

Schéma 1:



Références

- «Gas Phase Ion Chemistry», *M. T. Bowers*, ed., Academic Press, New York, 1979, chap. 9–11.
- R. W. Taft, M. Taagepera, J. L. M. Abboud, J. F. Wolf, D. J. DeFrees, W. J. Hehre, J. E. Bartmess* et *R. T. McIver*: *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7765
- M. Meot-Ner, P. Hamlet, E. P. Hunter* et *F. H. Field*: *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6393.
- R. Houriet, H. Schwarz, W. Zummack, J. G. Andrade* et *P. v. R. Schleyer*: *Nouv. J. Chim.*, sous presse (octobre 1981) et références citées dans ce travail.

Angewandte Chemie / Chemie-Ingenieurwesen

Experimentelle Methoden der Katalysatorcharakterisierung

II. Röntgendiffraktion, Temperaturprogrammierte Desorption und Reduktion, Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse.*

Alfons Baiker

Technisch chemisches Laboratorium, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

Abstract

In the past two decades the experimental methods used for the characterization of industrial catalysts have increased both in number and complexity. In the present review the fundamental principles as well as the applicability of the most important methods are considered.

Part I contents selective and non selective gas adsorption, pycnometry, porosimetry and mechanical tests.

The topics covered in part II are: X-ray diffraction, temperature programmed desorption, temperature programmed reduction, thermogravimetry and differential thermoanalysis.

Part III of this series includes electron microscopy, electron probe microanalysis, auger electron spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and secondary-ion mass spectroscopy.

In Teil I der Übersicht [1] wurde vor allem auf die Untersuchungsmethoden eingegangen, welche Informationen bezüglich der physikalischen Charakterisierungsgrößen (Oberfläche, Porenstruktur, Dichte, mechanische Festigkeit) von industriellen Katalysatoren liefern können. In Teil II und III stehen diejenigen Untersuchungsmethoden im Vordergrund, welche Aussagen bezüglich chemischer Charakterisierungsgrößen von Katalysatoren ermöglichen.

Röntgendiffraktion – Identifizierung von Feststoffphasen, Phasenumwandlung, Gitterkonstante, mittlere Partikelgröße

Trifft Röntgenstrahlung auf einen kristallinen Feststoff, so können aufgrund der elastischen Streuung der Strahlenquanten an den Elektronen der chemischen Stoffbausteine (Atome, Ionen) Beugungseffekte eintreten, welche eine Aussage über die Gitterstruktur, d. h. die räumliche Anordnung der Bausteine des beugenden Objektes ermöglichen. Die quantitative Beschreibung der elastischen Streuung von Röntgenstrahlen an ausgedehnten Objekten ist in der Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen zusammengefasst, welche in verschiedenen Lehrbüchern [2, 3] beschrieben wird.

In erster Näherung liefert ein Raumgitter mit einer ebenen, monochromatischen Welle der Wellenlänge λ nur dann Interferenzen, wenn die Strahlrichtung der einfallenden Welle mit einer Schar von Netzebenen h, k, l des Abstandes d_{hkl} einen ganz bestimmten Winkel θ (Glanzwinkel), einschliesst, welcher der Bragg'schen Reflexionsbedingung [Gleichung (1)] genügt (n = Ordnung der Beugung).

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (1)$$

Gleichung (1) bildet die Grundlage zur Auswertung von Beugungsdiagrammen.

Bei monochromatischer Strahlung kann Interferenz dann auftreten, wenn der Glanzwinkel θ variiert wird. Die Variation von θ kann entweder durch Drehen des Kristalls (Drehkristallverfahren) oder durch Durchstrahlung einer grossen Zahl kleiner Kristalle in beliebiger Orientierung (Pulververfahren) erreicht werden. Die Pulververfahren werden für die Untersuchung industrieller Katalysatoren häufig angewandt und sollen hier am Beispiel der Debye-Scherrer-Methode etwas näher beschrieben werden.

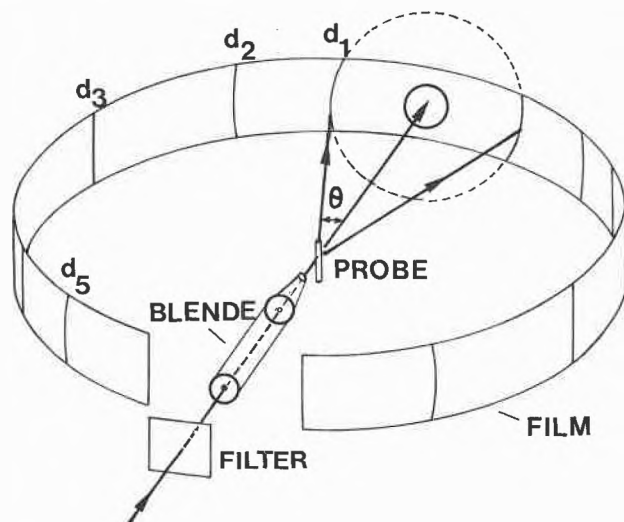


Abb. 1: Prinzip des Pulververfahrens nach Debye-Scherrer.

* Teil I in CHIMIA 35 (1981) 408
Teil III in CHIMIA 35 (1981) Nr. 12

Das Prinzip des Pulververfahrens nach Debye-Scherrer ist in Abb. 1 dargestellt. In der Eintrittsblende wird aus dem monochromatischen, divergenten Primärstrahlbündel ein annähernd paralleles Strahlenbündel ausgeblendet und trifft auf das im Zentrum in einem dünnwandigen Kapillarröhrchen fixierte pulverförmige Präparat, welches genügend Kristallite enthält, so dass für alle in der Kristallart möglichen Netzebenen (h, k, l) die Bragg'schen Reflexionsbedingungen erfüllt werden. Um eine bessere statistische Orientierungsvielfalt zu erreichen, wird das Präparat während der Röntgenaufnahme gedreht. Die reflektierten Strahlen bilden mit dem Primärstrahl koaxiale Interferenzkegel mit dem Öffnungswinkel 2θ . Die Kegel schneiden den an der Kamerawand anliegenden Film und erzeugen je nach Reflexionswinkel mehr oder weniger ausgeprägte Schwärzungslinien.

Aus dem Abstand zweier zusammengehöriger Interferenzlinien auf dem Film kann der Glanzwinkel θ einfach bestimmt werden und mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung können die entsprechenden Werte für die Netzebenenabstände (d_{hkl}) berechnet werden.

Um die qualitative Analyse von Katalysatoren mit komplexer oder unbekannter Zusammensetzung durchzuführen, vergleicht man die berechneten d -Werte mit jenen von Literaturdaten oder Referenzproben. Es existieren systematisch aufgebaute Sammlungen der Struktur- und Beugungsdaten von Kristallen. Die umfangreichsten davon sind der auch als ASTM-Kartei bekannte sog. «Powder Diffraction File» und die sog. «Crystal Data», welche vom «Joint Committee on Powder Diffraction» der USA herausgegeben werden.

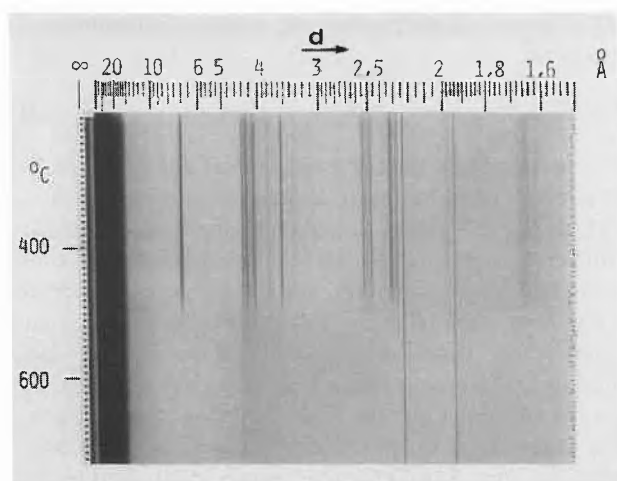


Abb. 2: Heizröntgenaufnahme von Kaolin-Trägermaterial. Phasenumwandlung bei ca. 500°C. Aufheizgeschwindigkeit 1 K/min.

Neben der Identifizierung von verschiedenen Phasen, ist für Katalysatoren vor allem auch die Untersuchung von thermisch bedingten Phasenumwandlungsprozessen von Bedeutung. Am elegantesten können solche Untersuchungen mit dem sog. Heizröntgenverfahren [3] durchge-

führt werden. Dabei wird das Präparat linear mit einer bestimmten Geschwindigkeit aufgeheizt bei gleichzeitiger Registrierung der Interferenzlinien auf einem Film. Abb. 2 zeigt als Beispiel die Heizröntgenaufnahme eines Kaolin-Trägermaterials.

Neben den klassischen Pulververfahren mit fotografischer Registrierung der gebeugten Strahlen hat sich vor allem die Pulverdiffraktometrie, bei welcher die Intensität der gebeugten Strahlung mit Hilfe von Quantendetektoren gemessen wird, für Katalysatoruntersuchungen bewährt. Als Quantendetektoren werden Zählröhren, Szintillationszähler oder Halbleiterdetektoren eingesetzt. Gegenüber den Beugungsverfahren mit Filmregistrierung zeichnet sich die Diffraktometrie durch eine wesentlich gesteigerte Messgenauigkeit und erhöhte Nachweisempfindlichkeit für intensitätsschwache Beugungsphänomene aus.

Die Bedeutung der Pulverdiffraktometrie für die Untersuchung industrieller Katalysatoren liegt vor allem darin, dass sie sowohl eine qualitative, wie auch quantitative Phasenanalyse ermöglicht und Information bezüglich der Partikelgröße bestimmter Komponenten liefern kann.

Die qualitative Auswertung eines Diffraktogrammes verläuft ähnlich wie bei der Debye-Scherrer-Methode beschrieben wurde. Allerdings können die den einzelnen Interferenzen entsprechenden Glanzwinkel direkt abgelesen werden (vgl. Abb. 3).

Zur quantitativen Phasenanalyse wird der Zusammenhang zwischen Intensität und Kristallvolumen ausgenutzt und aus den integralen Intensitäten geeigneter ausgewählter Reflexe die Volumen- bzw. Massenanteile der interessierenden Phasen ermittelt. Dabei ist allerdings die Unterscheidung isomorpher Strukturen mit nahezu gleichen Gitterkonstanten nicht möglich, da ihre Reflexe in allen Interferenzmaxima koinzidieren. Bei der quantitativen Phasenanalyse müssen eine Reihe von stoff-, bzw. problemspezifischen Gesichtspunkten berücksichtigt werden, welche in der Fachliteratur [3-5] behandelt werden.

Öfters ist es bei der Herstellung von Katalysatoren oder der Untersuchung desaktivierter Katalysatoren hilfreich, Information bezüglich der Gitterkonstanten einer Komponente (Metall oder Träger) zu erhalten, da diese Aussagen bezüglich der Anwesenheit von Fremdatomen (Metall) oder -Ionen (Träger) im Kristallgitter der Komponenten erlauben. Beispiele für solche Untersuchungen sind in der Literatur zu finden [6, 7]. Für Kristalle des kubischen Systems kann die Gitterkonstante a_0 im allgemeinen mit guter Genauigkeit und relativ einfach bestimmt werden. Für kubische Kristalle ist der Netzebenenabstand d_{hkl} durch Gleichung (2) gegeben.

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

Durch Substitution von d_{hkl} in die Bragg'sche Gleichung und Quadrierung erhält man:

$$\sin^2 \theta = \left[\frac{\lambda}{2 a_0} \right]^2 (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3)$$

Die Gitterkonstante a_0 kann somit aus dem Diffraktogramm mit Hilfe von Gleichung (3) ermittelt werden.

Für Kristalle tetragonaler und hexagonaler Symmetrie (durch zwei Gitterkonstanten definiert) ist das Verfahren zur Bestimmung der Gitterkonstanten aus Pulveraufnahmen schwieriger und für rhombische, monokline und trikline Kristalle mit sehr grossem Aufwand verbunden. Ebenso von Bedeutung für die Katalyse ist die Anwendung der Pulverdiffraktometrie zur Messung der mittleren Partikelgrösse von bestimmten Komponenten z. B. der Metallpartikelgrösse auf Metall-Trägerkatalysatoren.

Bei kleinen kristallinen Partikeln nimmt die Zahl der parallelen Netzebenen pro Partikel ab, was zu einer Verbreiterung der Bragg-Reflexe (Diffraktionslinien) führt, da die Reflexionsbedingungen [Gleichung (1)] weniger zwingend werden. Die auf dieser Beobachtung beruhende Methode der Diffraktionslinienverbreiterung (8) (X-ray diffraction line broadening, XRD) ist im allgemeinen anwendbar im Partikelgrössenbereich ca. 3–50 nm. Die Grenzen sind dadurch gegeben, dass unterhalb ca. 3 nm die Diffraktionslinien so breit und diffus werden, dass sie kaum mehr zu erkennen sind und oberhalb ca. 50 nm die Diffraktionslinienverbreiterung so gering ist, dass die Methode unempfindlich wird. In

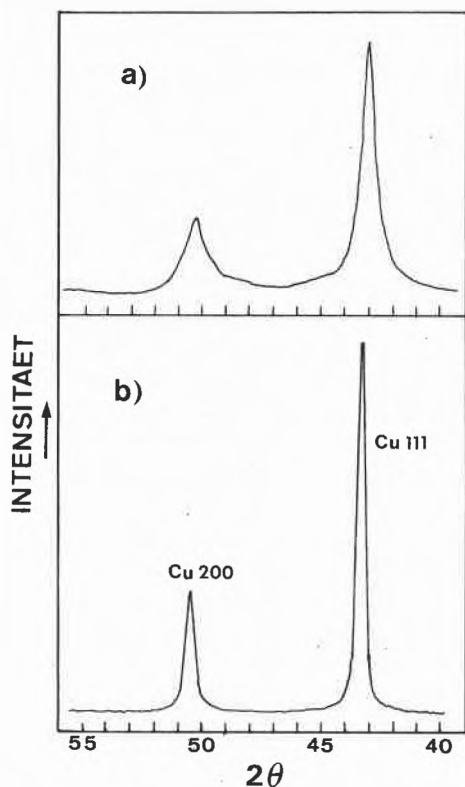


Abb. 3: Pulverdiffraktogramme (Cu K_{α}) von aktivem a) und durch Sintern desaktiviertem b) Cu/Kaolin-Katalysator [9]. Für a) erhält man eine mittlere Partikelgrösse von 12 und für b) von 38 nm.

Abb. 3 sind die Diffraktogramme von zwei trägergebundenen Kupferkatalysatoren (Cu/Kaolin) dargestellt, welche sich in der mittleren Cu-Partikelgrösse unterscheiden.

Scherrer [10] hat als erster eine Beziehung [Gleichung (4)] zwischen der mittleren Partikelgrösse \bar{d} von Kristalliten und der Diffraktionslinienverbreiterung angegeben.

$$\bar{d} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4)$$

Dabei ist λ die Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung, θ der Glanzwinkel, β die durch die Partikelgrösse bedingte Diffraktionslinienverbreiterung und K eine Konstante. Der Wert von K hängt von der Partikelform ab und davon wie die Peakbreite gemessen wird.

Es gibt prinzipiell zwei Arten die Peakbreite zu messen. Entweder man misst die Peakbreite in halber Höhe oder man dividiert die integrierte Peakfläche durch die Höhe. Im ersten Fall liegt der Wert für K je nach Partikelform zwischen 0.84 und 0.89. Wenn keine Information über die Partikelform vorhanden ist, wird meist kugelige Form angenommen und $K = 0.9$ gesetzt. Im zweiten Fall (integrierte Peakfläche) variiert K je nach Partikelform zwischen 1.0 und 1.16, wobei meist $K = 1$ gewählt wird.

Die aus dem Diffraktogramm ermittelte Peakbreite B setzt sich aus der durch das Instrument verursachten Linienverbreiterung b und der durch die Partikelgrösse verursachten Verbreiterung β zusammen. Wenn man annimmt, dass die Peakformen Gausskurven entsprechen (in der Praxis häufig), so sind die Quadrate dieser beiden Peakbreitenanteile additiv und β lässt sich, wie von Warren [11] vorgeschlagen, gemäss Gleichung (5) berechnen.

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (5)$$

Die instrumentelle Verbreiterung b lässt sich durch Eichmessungen mit Materialien, welche aus grossen Kristalliten ($100 < d < 1000$ nm) möglichst idealer Kristallinität bestehen, ermitteln. Oft verwendete Materialien sind Quarz und Magnesiumoxid. Die instrumentelle Verbreiterung b ist abhängig vom Glanzwinkel θ , was bei der Kalibrierung berücksichtigt werden muss. Für bestimmte Diffraktometertypen sind in der Literatur [8] Kurven zu finden, welche b als Funktion von θ zeigen. Eine verbesserte, in der Praxis häufig verwendete Methode für die Korrektur der gemessenen Peakbreite wurde von Wagner und Aqua [12] vorgeschlagen.

Diffraktionslinienverbreiterung kann auch durch Spannungen im Gitter oder Kristallbaufehler verursacht werden, was bei der Auswertung von Linienverbreiterungseffekten beachtet werden muss.

Bei der Partikelgrössenbestimmung auf Mehrkomponenten-Systemen wie z. B. Metall-Trägerkatalysatoren, können verschiedene Störfaktoren auftreten. So können sich z. B. die Diffraktionspeaks des Metalls und des Trägermaterials im Diffraktogramm überlagern oder die

Metallbeladung kann zu gering sein, um auswertbare Diffraktionspeaks zu ergeben. Die untere Empfindlichkeitsgrenze bezüglich der Metallbeladung ist abhängig von der Ordnungszahl des Metalls, da die Intensität der gebeugten Strahlung proportional zum Quadrat der Ordnungszahl ist.

Die diffraktometrische Bestimmung der mittleren Partikelgrösse hat gegenüber den übrigen Methoden (Elektronenmikroskopie, Chemisorption) den Vorteil, dass keine aufwendige Vorbehandlung der Proben notwendig ist. Allerdings darf die Genauigkeit dieser Methode, welche bei ca. $\pm 15\%$ liegen dürfte, nicht überschätzt werden. Eine vergleichende Studie der angegebenen drei Methoden zur Partikelgrößenbestimmung wurde von Adams et al. [13] durchgeführt.

Neben der erwähnten Debye-Scherrer-Kamera und dem Diffraktometer werden in der Praxis für Untersuchungen an industriellen Katalysatoren je nach Problemstellung auch andere Pulververfahren [3] verwendet.

Mit Hilfe einer anderen Röntgentechnik, nämlich der Kleinwinkelröntgenstreuung [14] ist es auch möglich, Partikelgrößenverteilungen im Bereich 1–10 nm zu bestimmen. Diese Technik wird allerdings kaum routinemässig verwendet, da sie recht aufwendig ist.

Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) – Art chemisorbierter Spezies und deren Wechselwirkung mit der Katalysatoroberfläche

Die adsorptive Wechselwirkung der Reaktanden mit der Katalysatoroberfläche ist für den Ablauf heterogen katalytischer Reaktionen von zentraler Bedeutung. Ein geeignetes Hilfsmittel diese adsorptive Wechselwirkung zu studieren, stellen die sog. Desorptionsmethoden dar. Das Prinzip der Desorptionsmethoden besteht darin, die chemisorbierte Spezies durch äussere Einwirkung (Energiezufuhr) zur Desorption zu veranlassen, dabei die Art der desorbierenden Spezies zu bestimmen und deren Desorptionsgeschwindigkeit zu messen. Die Desorption kann dabei z. B. durch Wärmezufuhr, Elektronen, Ionen, Photonen oder durch ein elektrisches Feld ausgelöst werden, was zu einer entsprechenden Zahl verschiedener Methoden führt. Eine Übersicht dieser verschiedenen Desorptionsmethoden geben Dawson und Walker [15].

Bis auf eine Ausnahme, jene der temperaturprogrammierten Desorption (TPD), sind alle Desorptionsmethoden an Vakuumbedingungen gebunden, was deren Anwendbarkeit für die Untersuchung industrieller Katalysatoren stark einschränkt. Bei der TPD kann die Vakuumbedingung dadurch umgangen werden, dass in einen Trägergasstrom desorbiert wird. Bei einem linearen Temperaturanstieg der Probe desorbieren die adsorptiv gebundenen Spezies in einen inerten Trägergasstrom, wobei die Konzentration der abgelösten Teilchen als Funktion der Temperatur aufgezeichnet wird.

Diese erstmals von Amenomiya und Cvetanovic [16] angewandte Methode hat inzwischen zur Untersuchung industrieller Katalysatoren verbreitete Anwendung ge-

funden, dies vor allem deshalb, weil sie bei Bedingungen durchgeführt werden kann, welche zumindest annähernd jenen bei realen Reaktionsbedingungen entsprechen.

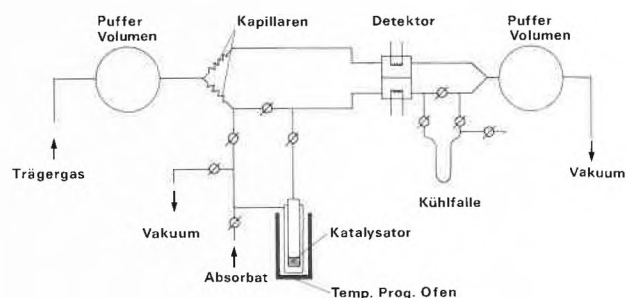
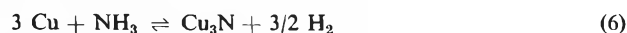


Abb. 4: Apparatur für temperaturprogrammierte Desorption.

In Abb. 4 ist der prinzipielle Aufbau einer für TPD-Messungen an industriellen Katalysatoren geeigneten Apparatur schematisch dargestellt. Im wesentlichen besteht sie aus dem Katalysatorprobenrohr, einem Ofen mit programmierbarer Temperatur, der Trägergas- und Adsorbatgasdosierung, dem Analysensystem (meist GC-Detektor mit nachgeschalteter Kühlfalle zum Auffangen der desorbierenden Stoffe) sowie einem Vakuumsystem. Vielfach wird heute zusätzlich zum GC-Detektor ein Massenspektrometer verwendet, um direkte Information über die Art der desorbierenden Stoffe zu erhalten. Die experimentelle Ausführung einer TPD-Messung umfasst in der Regel folgende Schritte:

- Vorbehandlung des Katalysators (Desorption von adsorbierten Fremdstoffen und evtl. Reduktion).
- Adsorption des Reaktanden.
- Desorption des physisorbierten Anteils durch längeres Evakuieren.
- Aufheizen der Katalysatorprobe mit einem linearen Temperaturprogramm. Die desorbierten Spezies werden mit dem inerten Trägergasstrom (meist He) zum Detektor transportiert und registriert.
- Analyse der desorbierten Spezies durch Auffangen in einer Kühlfalle oder Registrierung mit einem Massenspektrometer.

Abb. 5 zeigt ein Beispiel eines mit der TPD-Methode gemessenen Desorptionsspektrums. Es handelt sich dabei um die Desorption von Stickstoff von einem vorgängig mit Ammoniak beladenen Kupferkatalysator. Die Desorption von Stickstoff kann durch Nitridbildung auf der Kupferoberfläche in Gegenwart von Ammoniak erklärt werden.



Bei einer genügend hohen Temperatur (ca. 630 K) zersetzt sich das Nitrid und Stickstoff desorbiert in den Trägergasstrom.

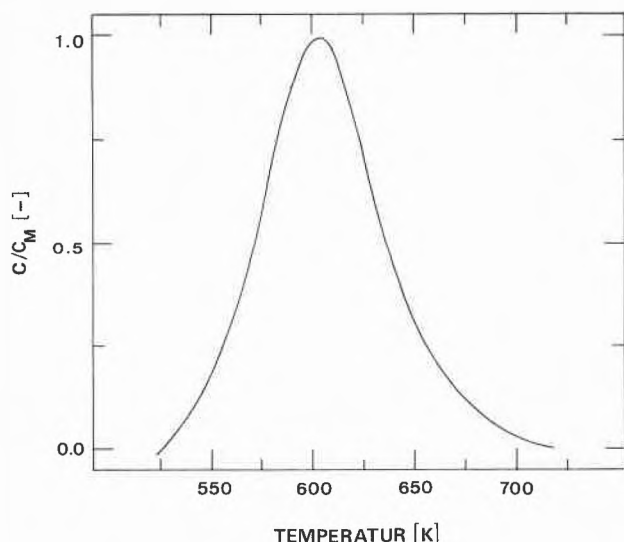


Abb. 5: Stickstoff-Desorption von Cu-Katalysator, auf welchem vorgängig bei 520 K Ammoniak adsorbiert wurde. Aufheizgeschwindigkeit 11 K/min.



Die unter anderem mit der TPD nachgewiesene Nitridbildung spielt eine entscheidende Rolle bei der katalytischen Aminierung von Fettalkoholen, da der durch Disproportionierung entstehende Ammoniak den Katalysator (trägergebundenes Cu, Ni oder Co) durch Nitridbildung desaktivieren kann [17].

Verschiedene Arbeiten [18–20] befassen sich mit der quantitativen Auswertung von TPD-Spektren, d. h. der Bestimmung der Desorptionskinetik. Es werden vier grundlegende Fälle unterschieden, nämlich Desorptionskinetik 1. und 2. Ordnung mit oder ohne Readsorption des desorbierenden Gases. Zudem wurden auch kinetische Modelle entwickelt, welche die Oberflächenheterogenität in Betracht ziehen [21]. Die quantitative Interpretation von TPD-Spektren, d. h. die Ermittlung zuverlässiger kinetischer Parameter (Aktivierungsenergie, präexponentieller Faktor) des Desorptionsvorganges ist anspruchsvoll, da sie sehr sensitiv auf experimentelle Fehler ist. Einige experimentelle Fehler, welche die quantitative Interpretation besonders stark beeinflussen, wurden von *Brenner* und *Hucul* [22] diskutiert.

Für die Untersuchung industrieller Katalysatoren ist die qualitative Information meist wesentlich wichtiger, so dass auf die genaue Bestimmung der kinetischen Parameter oft verzichtet wird.

Die TPD-Methode weist, insbesondere wenn sie mit andern Methoden kombiniert wird, einen weiten Anwendungsbereich auf, so können mit ihr z. B. Metall-Trägerwechselwirkungen, Promotoreinflüsse, sowie Aktivierungs- und Desaktivierungsvorgänge untersucht werden.

Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) – Reduzierbarkeit der Oberfläche, Oberflächenheterogenität

Das Prinzip der temperaturprogrammierten Reduktion [23] ist jenem der TPD sehr ähnlich, man lässt jedoch anstelle eines inerten Trägergases ein verdünntes Reduktionsgas (z. B. 5 % H_2 95 % N_2) über die in einem Probenrohr fixierte Katalysatorprobe strömen. Dabei wird die Probe linear aufgeheizt und der Reduktionsgasverbrauch mit Hilfe eines GC-Detektors gemessen. In Abhängigkeit von der Reduzierbarkeit der auf der Katalysatoroberfläche vorhandenen Komponenten, erhält man ein oder mehrere Maxima im Reduktionsgasverbrauch bei charakteristischen Temperaturen. Der prinzipielle Aufbau einer TPR-Apparatur ist jenem zur Messung der Desorption (TPD, vgl. Abb. 4) sehr ähnlich, deshalb werden in der Praxis TPD- und TPR-Apparaturen oft kombiniert.

Die praktische Bedeutung der TPR-Methode liegt vor allem darin, dass sie ein qualitatives Bild der Reduzierbarkeit der Katalysatoroberfläche liefert und zudem sehr sensitiv auf chemische Veränderungen durch Promotoren oder Metall-Träger-Wechselwirkungen anspricht. Die TPR-Methode eignet sich deshalb auch für die Qualitätskontrolle verschiedener Katalysatorchargen, da Abweichungen in der Herstellungsart oft zu unterschiedlichen Reduktionsprofilen führen.

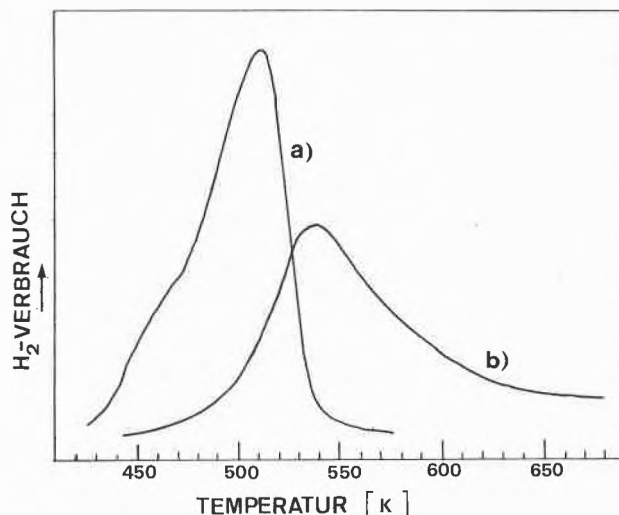


Abb. 6: Reduktionsprofil von reinem a) und trägergebundenem Kupferkatalysator b). Aufheizgeschwindigkeit: 10.7 K/min.

Abb. 6 illustriert, wie mit Hilfe von TPR-Messungen Information bezüglich des Reduktionsverhaltens bzw. der Metall-Träger-Wechselwirkung eines Katalysators gewonnen werden kann. Kurve a) zeigt das Reduktionsprofil von reinem CuO und b) von trägergebundenem CuO ($\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Das trägergebundene CuO wird erst bei wesentlich höherer Temperatur reduziert, was vermutlich auf das Vorhandensein von CuAl_2O_4 an der Phasengrenze zwischen den Kupferpartikeln und dem Träger zurückzuführen ist.

Wegen der Komplexität der Reduktionsvorgänge sind bis heute keine in der Praxis brauchbaren Modelle für die

kinetische Auswertung gemessener Reduktionsprofile bekannt, so dass die TPR meist qualitativ verwendet wird.

Thermoanalytische Methoden – Thermische Stabilität, Reduktionsverhalten, Phasenumwandlungen, Vergiftungs-, Adsorptions- und Desorptionsvorgänge

Von den verschiedenen bekannten thermoanalytischen Methoden [24] sind vor allem die Thermogravimetrie (TG) und die Differentialthermoanalyse (DTA, DSC) wertvolle Hilfsmittel zur Untersuchung von Katalysatoren.

Thermogravimetrie (TG)

Bei der Thermogravimetrie wird das Gewicht einer Probe bei kontinuierlicher Temperaturänderung gemessen. TG-Apparaturen bestehen im wesentlichen aus einer empfindlichen Mikrowaage mit analoger elektronischer Anzeige und einem Ofen mit programmierbarer Temperatur. Wichtige Kenngrößen der Thermowaagen sind die Messempfindlichkeit und das maximal zulässige Probengewicht.

Die TG hat sich vor allem für Untersuchungen im Zusammenhang mit der Herstellung und Reduktion von trägergebundenen Metallkatalysatoren bewährt [25]. Wichtige Einflussgrößen bei der Katalysatorherstellung, wie Aufheizgeschwindigkeit, Temperaturbereich, Durchsatz und Zusammensetzung des Gases während dem Kalzinieren und der Reduktion, können variiert und ihr Einfluss z. B. auf die Metalldispersion untersucht werden.

Im weiteren können TG-Untersuchungen auch Information bezüglich der thermischen Stabilität von Katalysatoren liefern; wird zum Beispiel die Zersetzungstemperatur einer Katalysatorkomponente überschritten, so wird dies auf der TG-Kurve sichtbar, wenn dabei gasförmige Produkte entstehen. Auch für Adsorptions-Desorptionsstudien eignet sich die TG, analog wie bei der TPD kann dabei der Katalysator bei tiefer Temperatur beladen werden und die Desorption in Funktion der linear ansteigenden Temperatur anhand des Gewichtverlustes der Probe verfolgt werden.

Katalysatorvergiftungsprozesse, welche mit einer Gewichtsänderung des Katalysators verbunden sind, (Agglomeration oder Adsorption von Fremdstoffen), lassen sich ebenfalls effizient mit der TG-Methode untersuchen.

Differentialthermoanalyse (DTA, DSC)

Bei der Thermoanalyse wird die Änderung der Enthalpie oder der spezifischen Wärme einer Probe bei kontinuierlicher Änderung der Proben temperatur gemessen. Wird zu einer Probe Wärmeenergie zu- oder abgeführt, so ändert sich deren Enthalpie. Die spezifische Wärme ist für einen bestimmten physikalischen Zustand nur wenig temperaturabhängig, ändert aber drastisch beim Übergang in einen andern Zustand. Durch die beim Aufheizen zugeführte Wärmeenergie werden physikalische und/oder

chemische Prozesse induziert, welche mit einer Enthalpieänderung verbunden sind. Solche Enthalpieänderungen können durch die Thermoanalyse beobachtet und mit den sich im Festkörper abspielenden Prozessen in Zusammenhang gebracht werden.

Die einfachste experimentelle Technik der Thermoanalyse besteht darin, Aufheiz- und Abkühlkurven einer Probe zu messen. Dabei wird die Probe mit einem linearen Temperaturprogramm aufgeheizt und die Temperatur der Probe mit einem Thermoelement gemessen. Hierbei steigt die Proben temperatur gleichförmig an, bis eine Enthalpieänderung eintritt. Diese Technik liefert nur qualitative Information und ihre Anwendung ist begrenzt auf die Bestimmung von «Übergangstemperaturen», da kleinere Enthalpieänderungen schwierig zu erfassen sind.

Eine verbesserte Methode stellt die klassische Differentialthermoanalyse (DTA) dar, bei der die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einem Referenzmaterial in Funktion der Ofen oder Referenztemperatur gemessen wird. Die DTA-Methode kann u. a. eingesetzt werden für das Katalysatorscreening [26], zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Katalysatoren [27] sowie Adsorptions- und Desorptionsvorgängen [28].

Eine Weiterentwicklung der klassischen DTA-Methode, welche sich aber grundsätzlich von dieser unterscheidet, stellt die DSC-Methode (Differential Scanning Calorimetry) dar. Bei ihr wird die Probe und das Referenzmaterial auf der Temperatur gehalten, welche durch das Temperaturprogramm bestimmt wird. Dies bedingt im Falle eines «thermischen Ereignisses» Zufuhr oder Abfuhr von Wärme von der Probe. Die Wärmemenge, die mit der Probe ausgetauscht werden muss, um diese auf der gleichen Temperatur wie das Referenzmaterial zu halten, ist der experimentelle Parameter, welcher in Funktion der Temperatur gemessen wird.

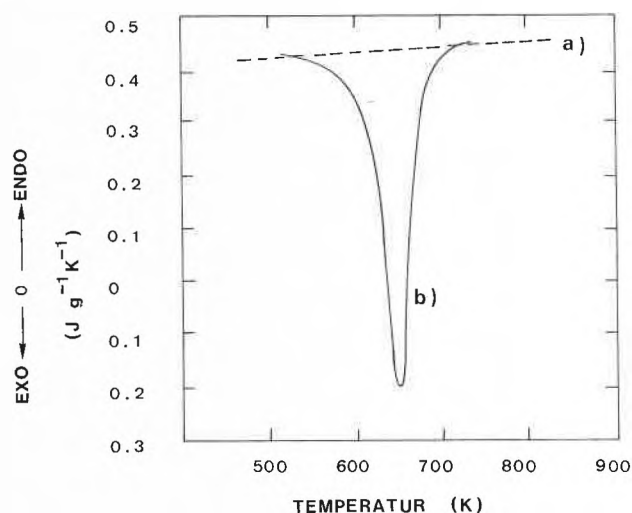


Abb. 7: DSC-Messungen an aktivem a) und durch Nitridbildung desaktiviertem b) Kupferkatalysator. Aufheizgeschwindigkeit: 10 K/min.

Die DSC-Methode ermöglicht somit die direkte quantitative Bestimmung kalorischer Grössen. Das Anwendungsgebiet der DSC deckt sich im wesentlichen mit jenem der klassischen DTA-Methode. Abb. 7 zeigt zwei Beispiele von DSC-Kurven. Es handelt sich dabei um die Zersetzung einer auf einem Kupferkatalysator ausgebildeten Nitridschicht, welche schon mit der TPD-Methode untersucht wurde (vgl. Abb. 5). Die Gerade wurde für den reinen Kupferkatalysator gemessen, aus ihr kann die spezifische Wärme des Kupfers bestimmt werden. Im Falle des durch Nitridbildung desaktivierten Kupferkatalysators tritt bei ca. 630 K eine exotherme Zersetzung auf, bei der N₂ entsteht [Gleichung (7)], was aus der TPD-Messung an der gleichen Probe (vgl. Abb. 5) hervorgeht. Im abschliessenden Teil III dieser Übersicht werden die Elektronenmikroskopie sowie die wichtigsten spektroskopischen Methoden, welche zur Katalysatorcharakterisierung angewendet werden, behandelt. Es sind dies die Elektronenstrahl-Mikroanalyse, die Auger- und Photoelektronenspektroskopie sowie die Sekundärionen-Massenspektroskopie.

Dank

Der Autor dankt den Herren Dr. G. Kahr (Heizröntgen) und D. Monti (TPR) für die wertvolle experimentelle Unterstützung.

Literatur

- 1 A. Baiker: *Chimia* 35 (1981) 408.
- 2 M. V. Laue: Röntgenstrahl-Interferenzen. Akad. Verlagsgesellschaft Frankfurt/Main 1960.
- 3 P. H. Klug und L. E. Alexander: *X-Ray Diffraction Procedures*. J. Wiley & Sons, New York 1974.
- 4 L. A. Douglas: *Adv. X-Ray Anal.* 17 (1974) 88.
- 5 H. Chung: *Adv. X-Ray Anal.* 17 (1974) 106.
- 6 R. Westrik: *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 2094.
- 7 M. E. Dry und L. C. Ferreira: *J. Catal.* 7 (1967) 352.
- 8 R. C. Rau, in G. L. Clark (ed): *Encyclopedia of X-Rays and γ -Rays*. Reinhold, New York 1963.
- 9 A. Baiker und W. Richarz: *Helv. Chim. A.* 61 (1978) 1169.
- 10 P. Scherrer: *Göttingen Nachrichten* 2 (1918) 98.
- 11 B. E. Warren: *J. Appl. Phys.* 12 (1941) B 75.
- 12 C. N. J. Wagner und E. N. Aqua: *Advan. X-Ray Anal.* 7 (1964) 46.
- 13 C. Adams, H. Benesi, R. Curtis und R. J. Meisenheimer: *J. Catal.* 1 (1962) 336.
- 14 T. E. Whyte, P. W. Kirklin, R. W. Gould und H. Heinemann: *J. Catal.* 25 (1972) 407.
- 15 P. T. Dawson und P. C. Walker in R. B. Anderson und P. T. Dawson: *Experimental Methods in Catalytic Research*. Vol. III, Academic Press, New York 1976.
- 16 Y. Amenomiya und R. J. Cvetanovic: *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 144.
- 17 A. Baiker und W. Richarz: *Proc. Seventh International Congress on Catalysis*, Tokio 1980, S. 1428.
- 18 R. J. Cvetanovic und Y. Amenomiya: *Adv. Catal.* 17 (1967) 103.
- 19 R. J. Cvetanovic und Y. Amenomiya: *Catal. Rev.* 6 (1) (1972) 21.
- 20 J. A. Konvalinka, J. J. F. Scholten und J. C. Rasser: *J. Catal.* 48 (1977) 365.
- 21 Y. Tokoro, T. Uchijima und Y. Yoneda: *J. Catal.* 56 (1979) 110.
- 22 A. Brenner und D. A. Hucul: *J. Catal.* 56 (1979) 134.
- 23 J. W. Jenkins, B. D. Mc. Nicol, D. Brian und S. D. Robertson: *Chemtech.* 7 (5) (1977) 316.
- 24 T. Daniels: *Thermal Analysis*. Kogan Page, London 1973.
- 25 C. H. Bartholemew und R. J. Farrauto: *J. Catal.* 45 (1976) 41.
- 26 K. Papadatos und K. A. Shelstad: *J. Catal.* 28 (1973) 116.
- 27 P. Shinhamahapatra und S. K. Bhattacharyya: *J. Therm. Anal.* 9 (1976) 279.
- 28 J. T. Richardson, H. Friedrich und R. N. Mc. Gill: *J. Catal.* 37 (1975) 1.

Korrigenda

Im Artikel von A. Baiker: Experimentelle Methoden der Katalysatorcharakterisierung; Teil I. Gasadsorptionsmethoden, Pyknometrie und Porosimetrie in CHIMIA 35 (1981) 408, Ausgabe 10/81 heisst die Gleichung (17) auf Seite 417 richtig:



Reaktionsdetektoren in der Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie*

R. W. Frei

Institut für Analytische Chemie, Freie Universität, de Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam, Holland

Abstract

Reaction detectors are considerably enhancing the application potential of HPLC particularly when dealing with trace analysis in complex matrices. In principle one distinguishes between segmented and non-segmented reactor system. The theory of band broadening of these designs and some criteria for the choice of the proper type are briefly discussed. It seems that with a proper construction of the phase separators segmented systems have a wider range of applicability. Applications of reaction detectors in the areas of pharmaceutical and environmental analysis are discussed.

Einleitung

Die Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) hat sich in den letzten Jahren zu einer leistungsfähigen Methode entwickelt, die vor allem dann komplementär zur Gaschromatographie ist, wenn letztere wegen zu niedrigem Dampfdruck bzw. Temperaturempfindlichkeit von Verbindungen, nicht mehr eingesetzt werden kann. Es ist deshalb nicht erstaunlich, dass sie sich besonders in der pharmazeutischen und klinischen Analytik sowie in der Polymerchemie durchgesetzt hat. Sie wird in diesen Gebieten immer mehr auch für die Routineanalytik eingesetzt.

HPLC-Geräte sind auf dem Markt in grosser Zahl und in guter Qualität erhältlich. Trotzdem sind wir noch mit vielen Problemen konfrontiert, und die Schwachpunkte dieser Technik sind eindeutig auf den Gebieten der Probenvorbereitung, der Herstellung stabiler und reproduzierbarer Phasen und der Detektion zu suchen. Verschiedene Forschungsgruppen sind denn auch mit Entwicklungen auf diesen Gebieten beschäftigt. Ein grosser Teil dieser Arbeiten wiederum konzentriert sich auf die Entwicklung neuer Detektionsverfahren, wobei hier vor allem Arbeiten auf den Sektoren radiochemische und elektrochemische Detektoren, Koppelung von HPLC mit Massenspektrometrie, mit NMR und IR, die Entwicklung neuer Lumineszenztechniken und anderer spektroskopischer Verfahren, Aufmerksamkeit verdienen. Die zur Zeit zuverlässigsten und bewährtesten Detektionsprinzipien sind noch immer die UV- und die Fluoreszenzspektroskopie, und es scheint deshalb logisch, den Anwendungsbereich solcher Detektoren durch chemische Derivatisierungsmethoden zu erweitern. Diese haben zum Zweck, bei Verbindungen mit schlechten Detektionseigenschaften eine oder mehrere UV-absorbierende oder fluoreszenz erzeugende Gruppen durch einfache chemische Reaktionen einzuführen.

Neben der Verbesserung des Detektionssignals, kann durch die Reaktion oft auch eine Selektivitätsverbesserung erzielt werden, je nach Selektivität der eingesetzten Reagenzien für bestimmte Verbindungen. Solche chemischen Reaktionen können vor oder nach dem chromatographischen Trennschritt durchgeführt werden, wobei die Vorteile und Nachteile dieser Verfahren schon verschiedentlich erörtert wurden [1, 2]. Besonders ins Rampenlicht getreten sind in den letzten Jahren die Derivatisierungsoperationen nach der Säule, bekannt unter dem Namen « Reaktionsdetektoren » [3-5].

Die Vorteile dieser Reaktionsdetektoren sind folgende:

- Im Gegensatz zur Derivatisierung vor der Säule wird die Artefaktbildung von geringerer Bedeutung.
- Die Reaktion kann unvollständig und nicht eindeutig definiert sein, solange sie reproduzierbar ist.
- Es können verschiedene Detektionsprinzipien in Serie angewandt werden (z. B. UV-Detektion, gefolgt von Derivatisierung und Fluoreszenzdetektion).
- Die Verbindungen werden in ihrer ursprünglichen Form getrennt, d. h. die vorhandene Literatur kann zur Optimierung einer Trennung herangezogen werden.

Nachteile sind mit dieser Detektionsart auch verbunden:

- Oft ist das gebräuchliche Elutionsmittel als Reaktionsmedium ungeeignet, was zu Kompromisslösungen zwingt.
- Verbreiterung der Banden im Reaktor kann oft zu empfindlichen Auflösungsverlusten führen.
- Störung durch Reagenzien mit ähnlichen Detektionseigenschaften wie die der Produkte, sind oft schwierig zu eliminieren.

Wir werden im folgenden Möglichkeiten zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten diskutieren.

Im Prinzip unterscheiden wir drei verschiedene Typen von Reaktionsdetektoren:

- a) Helixförmige Kapillaren mit nicht-segmentierten Strömen.
- b) Bettreaktoren.
- c) Helixförmige Röhren mit segmentierten Strömen.

Wobei allgemein a) für schnelle Reaktionen (< 1 min) b) für intermediäre (1-4 min) und c) für langsame Reaktionen empfohlen wird.

Im folgenden soll auf diese verschiedenen Typen eingegangen werden.

Nicht-segmentierte Systeme

- 1) *Spiralisierte Kapillaren*: Dieser Typ ist am einfachsten zu bauen und zu handhaben, und ist theoretisch gut

* Diese Arbeit wurde teilweise am 3. Kontron-Symposium über Flüssigkeitschromatographie, Zürich, Oktober 1980, vorge tragen.

erfassbar. Die Abhängigkeit der Bandenverbreiterung, ausgedrückt als $\Delta\sigma_{tr}^2$, gegenüber verschiedenen Parametern ist in Gleichung (1) zu sehen

$$\Delta\sigma_{tr}^2 = \frac{t_v \kappa d_i^2}{96 D_m} \quad (1)$$

wobei t_v die mittlere Verweilzeit im Reaktor, κ eine Konstante für das Flussprofil, d_i den Innendurchmesser der Kapillare und D_m den Diffusionskoeffizienten darstellt. Auch der Druckabfall kann mittels der Poiseuille-Gleichung auf einfache Art berechnet werden. Letztlich geht es darum, dass die Bandenverbreiterung relativ klein bleibt, je kleiner der Innendurchmesser der Reaktionskapillare. Dies wiederum wird mit höherem Druckabfall bezahlt. Spiralen mit 0.2 bis 0.3 mm Innendurchmesser werden häufig angewandt.

Bekanntere Reaktionen, die sich für diese Art von Reaktionsdetektoren eignen, sind vor allem die Reaktion von Fluorescamin (Fluram) und von Orthophthalaldehyd (OPA), die mit primären Aminogruppen zu fluoreszierenden Verbindungen reagieren. Aminosäuren und Peptide zählen zu den häufigsten Anwendungsbeispielen. Andere Verbindungsgruppen wurden auch erwähnt und eine Zusammenstellung der wichtigsten Beispiele ist in Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1: Einige schnelle Reaktionen für Fluoreszenzdetektion, geeignet für nicht-segmentierte Kapillarreaktoren.

Verbindungen	Reagenzien	Referenzen**
Aminosäuren	OPA	[6*, 7, 8]
	Fluram	[10]
	NBD-Cl	[9]
Amine (primäre)	OPA	[14]
Polyamine	OPA	[15]
Aniline	Fluram	[13]
Antibiotika	OPA	[11, 12]
Katecholamine	OPA	[16]
Peptide	OPA	[8, 19]
	Fluram	[17, 18]

* Bettreaktor; jedoch geeignet für Kapillarreaktoren

** Einige Referenzen sind für segmentierte Systeme; jedoch auch geeignet für den nicht-segmentierten Reaktortyp (siehe auch Referenzen [3-5])

Ein typisches Schema für einen solchen Reaktionsdetektoren, eingebaut in einen Chromatographen, ist im folgenden Bild zu sehen (Abb. 1). Die Anwendung dieses Prinzips wurde kürzlich auch für die Detektion substituierter Aniline erarbeitet. Diese reagieren mit Fluram zu fluoreszierenden Verbindungen. Die Detektion von 3,4-Dichloroanilin, als Hydrolyseprodukt des Herbizides Diuron ist im folgenden Chromatogramm gezeigt (Abb. 2). Diuron wurde nach der Extraktion aus einer Erdprobe, auf Silikagel katalytisch hydrolysiert, und das Anilin nach der Reversed-Phase-Trennung mit Fluram

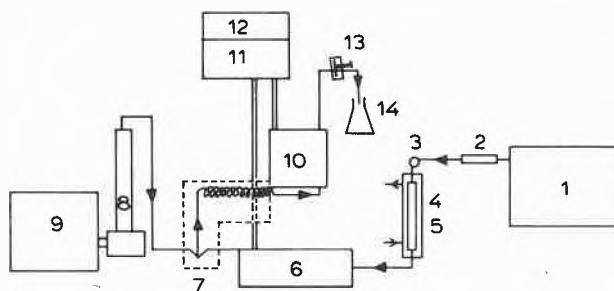


Abb. 1: Schema eines HPLC-Gerätes mit Reaktionsdetektor: 1 Pumpe, 2 Vorsäule, 3 Injektor, 4 Analysensäule, 5 Thermostatisiermantel, 6 UV-Detektor, 7 Reaktor mit Mengstück und spiralisierte Kapillare, 8 und 9 pulslose Spritzenpumpe mit Steuerung, 10 Fluoreszenzdetektor, 11 und 12 Schreiber-Integriereinheit oder Mikroprozessor, 13 Gegendruckmassnahme, 14 Abfallgefäß.

derivatisiert und detektiert. Der Vorteil der Fluoreszenzdetektion nach der Derivatisierung gegenüber der UV-Detektion ist in Abb. 2 deutlich zu sehen. Die Möglichkeit der Fluramderivatisierung solcher Aniline bietet interessante Aspekte in der Rückstands- und Umweltanalytik.

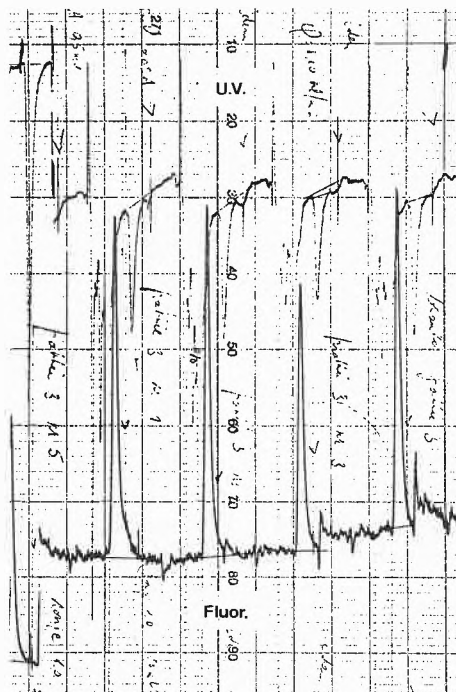


Abb. 2: Flüssigchromatogramm (Nitrilsäule) von vier injektierten Proben von einem Erdprobenextrakt mit je 1.5 ppm Diuron. Detektiert wurde das entsprechende Anilin (3,4-dichloroanilin) nach katalytischer Hydrolyse. UV: Direkte UV-Detektion des Anilins; Fluoreszenz: Fluoreszenzdetektion nach Derivatisierung des Anilins mit Fluram.

Zu der Konstruktion eines solchen Reaktionsdetektoren wäre noch zu sagen, dass die verwendeten Pumpen möglichst pulslos arbeiten sollten, und dass beim Zufügen der Reagenzien eine möglichst effiziente und totvolumenfreie Durchmischung gewährleistet sein muss [3, 4].

2) *Bettreaktoren*: Dieser Typ besteht aus mit kleinen Glaskügelchen gefüllten Rohren, und ist im Prinzip zu vergleichen mit einer chromatographischen Säule unter t_0 -Bedingungen, d. h. die zu derivatisierenden Verbindungen werden nicht zurückgehalten.

Bettreaktoren wurden verschiedentlich für Reaktionen mit intermediärer Kinetik empfohlen, z. B. für Reaktionszeiten zwischen $\frac{1}{2}$ bis 4 Minuten. Die Beiträge zur Bandenverbreiterung, ausgedrückt in Veränderungen der Bodenhöhe H , sind aus der folgenden Gleichung ersichtlich:

$$H = \frac{L\Delta\sigma_1^2}{t_v^2} = \frac{2\gamma D_m}{u} + \frac{\lambda_1 d_p}{1 + \lambda_2(D_m/ud_p)^{1/2}} \quad (2)$$

γ sowie λ_1 und λ_2 sind Faktoren und Konstanten, die mit der Packungsqualität des Reaktors zusammenhängen; d_p ist die Teilchengrösse und u die Strömungsgeschwindigkeit. Auch der Druckabfall kann analog zu einer chromatographischen Säule berechnet werden mit

$$\Delta p = \frac{u\eta L}{K_0 d_p^2} \quad (3)$$

wobei L die Bettlänge, η die Viscosität und K_0 die Permeabilitätskonstante ist. Der Druckabfall Δp ist für vergleichbare Verweilzeiten in einem Bettreaktor erheblich kleiner, als in einem spiralisierten Reaktor mit z. B. 0.3 mm i. d. Im weitem schliessen wir aus Gleichung (2), dass kleine d_p -Werte innerhalb praktischer Grenzen von Vorteil sind.

Bettreaktoren sind vor allem dann zu empfehlen, wenn das Bettsubstrat direkt an der Reaktion beteiligt ist, z. B. als Katalysator oder bei enzymatischen Reaktionen [20]. Der Einsatz eines Bettreaktors bei hohem Druck (hoher Temperatur), wurde auch bei der Ninhydrinreaktion mit Aminosäuren mit Erfolg eingesetzt [21].

Segmentierte Systeme

Für langsamere Reaktionen, oder auch als Alternative für Bettreaktoren, können segmentierte Systeme eingesetzt werden. Die Unterdrückung der Bandenverbreiterung durch Gas- oder nichtmischbare Lösungsmittelsegmente, ist schon einige Zeit bekannt [22]. Für luftsegmentierte Systeme wurden schon verschiedene Versuche unternommen, die Einflüsse auf Bandenverbreiterung zu quantifizieren. Eine semiempirische Gleichung wurde diesbezüglich von *Snyder* [22] wie folgt vorgeschlagen:

$$\Delta\sigma_{tr}^2 = \left| \frac{0.2 d_i^{2/3} (\Phi + nV_G)^{5/3} \eta^{2/3}}{\sigma^{2/3} D_R \Phi} + \frac{1}{n} \right| \left| \frac{2.35 (\Phi + nV_G)^{5/3} \eta^{2/3} t_v}{\sigma^{2/3} \Phi d_i^{4/3}} \right| \quad (4)$$

Vom experimentellen Standpunkt aus gesehen, sind die Grössen Φ : Durchflussvolumen; n : Segmentfrequenz und d_i : Innendurchmesser des Reaktors am wichtigsten. Andere Grössen, wie σ : Oberflächenspannung; V_G : Seg-

mentvolumen; D_R : Dispersionskoeffizient und η , sind oft gegeben. Als eine praktische untere Grenze für d_i wird 0.05 cm angenommen. Für diesen Wert wird Φ optimal mit 0.04 ml/sec. und $n = 35/\text{sec}$: σ_{tr} ist dann 0.7 sec. Im Allgemeinen ist das Segmentierungsprinzip sehr effizient. Übertragung von einem Segment auf das andere durch Benetzung, wird als möglicher Beitrag zur Bandenverbreiterung erwähnt. Die grössten Beiträge sind jedoch von T-Stücken, Verbindungsstücken und vor allem vom Phasenseparator (debubbler) zu erwarten.

Das Anwendungsspektrum dieser Art von Reaktionsdetektor ist gross; prinzipiell können die meisten bekannten Autoanalytorenmethoden darauf angepasst werden.

Das Prinzip eines solchen Reaktionsdetektors soll anhand einer kürzlich untersuchten Ligandenaustauschmethode [23] erläutert werden. Bei dieser Methode wird Calcein (Fluorescein-2,7, bis methyl-iminobiessigsäure) mit Palladium (II) komplexiert, wobei die Fluoreszenz von Calcein unterdrückt wird. Dieses Reagenz wird zur Detektion von S-organischen Verbindungen wie z. B. S-Aminosäuren, Thiureumverbindungen, Mercaptanen, Thioketonen u. a. eingesetzt. Der Pd-Calcein-Komplex wird nach der Säule zugefügt, wobei Pd^{2+} bevorzugt mit dem Schwefel der S-organischen Verbindungen komplexiert. Das hierbei freigesetzte Calcein wird fluorimetrisch detektiert und entspricht der Quantität der anwesenden S-Verbindung. Ein solches Ligandenaustauschverfahren ist relativ langsam, und es wurde eine 8 min Reaktionszeit bei 60°C gewählt. Die hierfür gewählte Apparatur mit Luftsegmentierung ist im folgenden Bild zu sehen (Abb. 3). Die Flüssigkeitsströme und die Luft werden mit

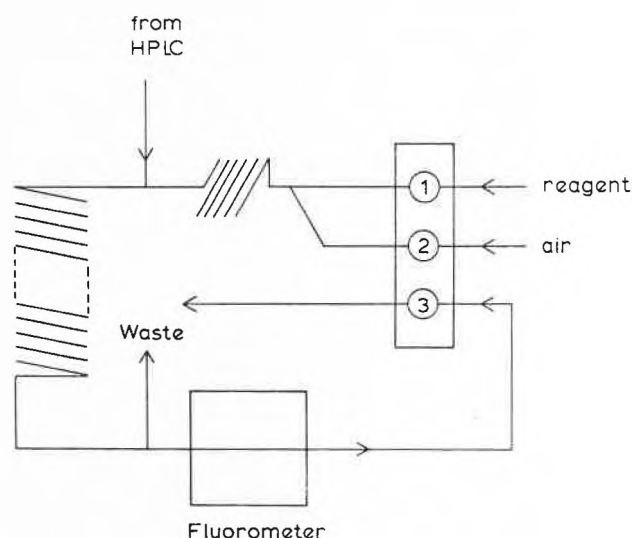


Abb. 3: Reaktorschema für die Ligandenaustauschreaktion.

einer peristaltischen Pumpe gefördert. Die Anwendung dieses Prinzips zur Detektion von S-Aminosäuren ist im folgenden Bild zu sehen (Abb. 4). Die Detektionsgrenzen sind in der Grössenordnung von 0.5–5 ng. Der Reaktorbeitrag zur Bandenverbreiterung, gemessen bei z. B. 9 min Reaktionszeit, ist in der Grössenordnung von

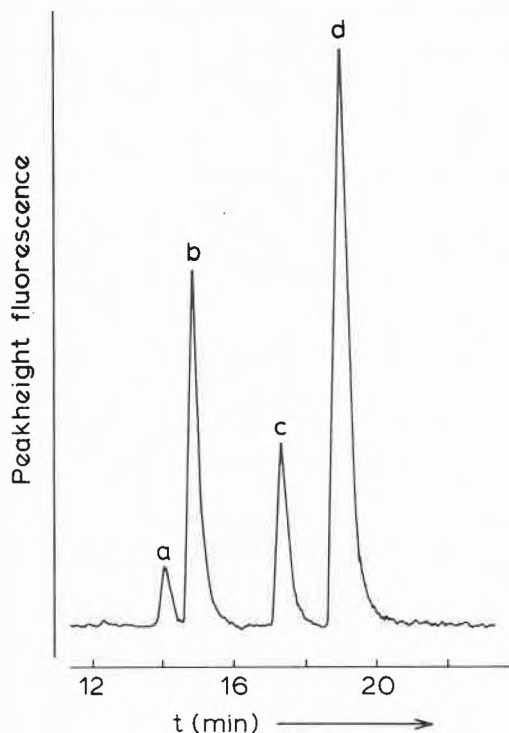


Abb. 4: Trennung von S-Aminosäuren auf einer Partisil 10 SCX-Säule. Mobile Phase pH 2,2. a) Glutathion, b) Cystin, c) Cystein und d) Methionin. Fluoreszenzdetektion via Ligandenaustauschreaktion.

$\sigma = 4$ sec und ist praktisch unabhängig von der Reaktionszeit.

Bei einer vergleichenden Untersuchung von nicht-segmentierten mit segmentierten Reaktoren wurde eine Relation entwickelt, die es gestattet, die optimale Reaktionszeit zu berechnen, bei der von einem nicht-segmentierten zu einem segmentierten System übergewechselt werden sollte [24] (siehe folgende Gleichungen).

$$r^4 L > \frac{120 D_m}{\kappa \pi \Phi_1} \sigma_{v, \text{react, seg}}^2 \quad (5)$$

$$t_r r^2 > \frac{120 D_m}{\kappa \Phi_1^2} \sigma_{v, \text{react, seg}}^2 \quad (6)$$

r und L entsprechen dem inneren Radius und der Länge eines Kapillarreaktors, D_m ist der Diffusionskoeffizient der zu derivatisierenden Verbindung, Φ das Durchflussvolumen in einem nicht-segmentierten System und t_r die Verweilzeit im Reaktor; κ eine vom Flussprofil abhängige Konstante. Wenn wir annehmen, dass unser Phasenseparator den weitaus grössten Beitrag leistet und ein σ_v^2 von $150 \mu\text{l}^2$ hat, und D_m für ein bestimmtes System $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ist, ($\Phi = 17 \mu\text{l}/\text{sec}$; $\kappa = 0.25$), dann erhalten wir mit Hilfe der Gleichungen (5) oder (6): $r^4 L > 2.00 \text{ mm}^5$ oder $t_r r^2 > 0.37 \text{ mm}^2/\text{sec}$. Hieraus ist zu schliessen, dass z. B. bei einer Reaktorlänge von 1 m und 0.21 mm i. d. ein segmentiertes System vorzuziehen wäre; oder mit Gleichung (6), dass mit einer Reaktionskapillare von 0.125 mm i. d. schon bei Reaktionszeiten von

24 sec ein segmentiertes System gebraucht werden müsste (für $r = 0.4 \text{ mm}$ schon nach 2 sec).

Solche Berechnungen konnten experimentell bestätigt werden.

Man kann hieraus auch schliessen, dass Bettreaktoren, ausser bei schon erwähnten besonderen Umständen, nicht eingesetzt werden müssen. Wir können direkt und auf einfache Weise, bei gegebenen Verweilzeiten von einem nicht-segmentierten zu einem segmentierten System überwechseln. Dass dies schon bei relativ kurzen Reaktionszeiten von Vorteil sein kann, ist hieraus zu sehen.

Weitere Anwendungsbeispiele mit segmentierten und andern Systemen wurden tabellarisch zusammengestellt [4, 5].

Extraktionsdetektoren

Das Segmentationsprinzip kann auch bei schnellen Reaktionen mit Vorteil eingesetzt werden. Dies gilt vor allem, wenn Überschüsse von Reagenz anwesend sind, die bei der Detektion stören. Zu dieser Kategorie gehört ein Grossteil aller möglichen Reaktionen, inklusive Ionenpaarbildung oder Komplexierung. Da allgemein das Reaktionsprodukt weniger polar ist als die ursprüngliche Verbindung oder das Reagenz, besteht die Möglichkeit, dieses extraktiv abzutrennen. Ein solcher Extraktionsschritt kann auch in einem dynamischen Durchflusssystem stattfinden, durch kontinuierliches segmentweises Zufügen von nicht-mischbarem Lösungsmittel. Diese Lösungsmittelsegmente haben zwei Funktionen: Sie unterdrücken wiederum die Bandenverbreiterung, und extrahieren die Reaktionsprodukte. In gewissen Fällen können sie auch noch als Reagenzträger funktionieren. Um diese Hypothese zu testen, wurde ein Modellsystem gewählt, bestehend aus pharmazeutischen und agrochemischen Verbindungen mit tertiären Amino-

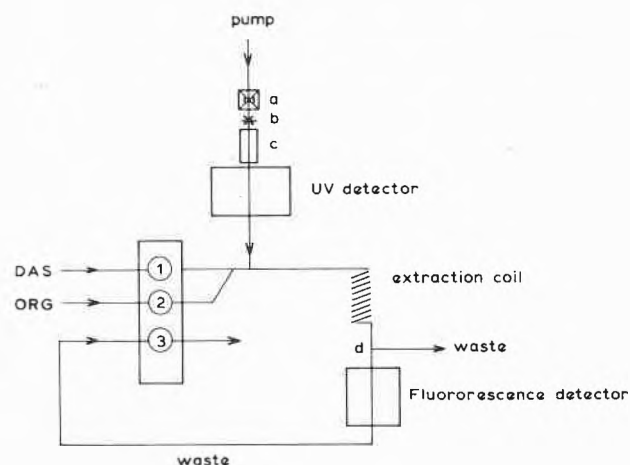


Abb. 5: Schema eines Reaktionsdetektoren basierend auf dem Extraktionsprinzip. Eine Vorsäule, die auch mit C_{18} «reversed phase» Material gepackt ist, wird zur Probenaufkonzentrierung und Vorreinigung eingesetzt. a) Vorsäule, b) Injektor und Säulenschaltventil, c) Analysensäule, d) Phasenseparator.

gruppen. Als saures Gegenion, zur Bildung eines fluoreszierenden Ionenpaars, wurde Dimethoxyanthracensulfonat (DAS) eingesetzt (siehe Ref. [25]). Das Schema eines solchen Extraktionsdetektors ist im nächsten Bild zu sehen (Abb. 5). Das Ionenpaarreagenz kann auch der mobilen Phase zugefügt werden [26], wobei sich die Konstruktion noch weiter vereinfacht. Zur Förderung der Flüssigkeiten wurden peristaltische Pumpen oder HPLC-Pumpen eingesetzt, wobei pulsfreie Pumpen, z. B. Gasdruckpumpen oder Spritzenpumpen, in kritischen Fällen vorzuziehen sind. Besondere Aufmerksamkeit gilt der Konstruktion eines Phasenseparators [27], da die grössten Beiträge zur Bandenverbreiterung hier zu erwarten sind. Auch bei diesen lösungsmittelsegmentierten Systemen ist es möglich, mit Bandenverbreiterungen von wenigen Sekunden auszukommen, ohne viel von der ursprünglichen chromatographischen Auflösung zu verlieren. Ein Anwendungsbeispiel mit Cl-Pheniramin in Urin ist im nächsten Bild gezeigt (Abb. 6).

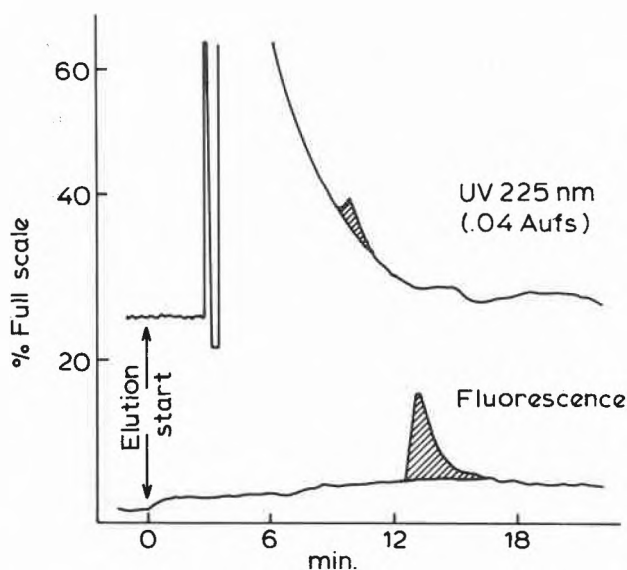
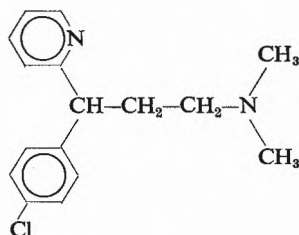


Abb. 6: Chromatogramme von 1.0 ppm Chlorpheniramin in Urin nach Vorsäulenbehandlung der Probe. Vergleich von direkter UV-Detektion und Fluoreszenzdetektion nach Ionenpaarbildung.



Schema 1: Struktur von Cl-Pheniramin

Die hohe Selektivität und Empfindlichkeit solcher Detektionsverfahren gestatten oft die direkte Analyse kom-

plexer Proben, ohne vorhergehende Probenvorbereitung. Extraktionsdetektoren wurden auch für Normalphasenchromatographie eingesetzt [27]. Unter den erfolgreich getesteten Verbindungen befinden sich etwa 10 Alkaloide, wie z. B. Tropa- und Ergotalkaloide [28], Adrenalin, Secoverin, Phenyramine, Triazine und Metaboliten [27], und andere mehr [25]. Wir können den DAS-Detektor als Amin-Detektor, besonders geeignet für tertiäre (und eventuell sekundäre) Amine, bezeichnen. Solche Amine sind auf andere Weise schwer zu derivatisieren.

Das Prinzip lässt sich auf andere Ionenpaartypen ausweiten. Eine kürzlich erschienene Arbeit berichtet über die Detektion von Alkylsulfonaten und andern sauren Detergentien, mit Acridin als fluoreszierendem und basischem Gegenion [29].

Im weiteren sind auch echte chemische Reaktionen, mit langsamerer Kinetik, dem Extraktionsdetektorenprinzip zugänglich. Dies wurde vor kurzem mit einer Dansylierungsreaktion mit sekundären Aminen nach der Säule gezeigt [30].

Photochemische Reaktoren

Eine weitere Variante von Reaktionsdetektoren ist der photochemische Reaktor, der z. B. zwischen dem Ausgang der Säule und einem Fluoreszenz-, UV- oder elektrochemischen Detektor eingeschaltet werden kann. Die photochemische Reaktion kann unterschiedliche Wirkungen haben. Erstens besteht die Möglichkeit über echte photochemische Reaktionen, oft ohne Zusatz von Reagenz, fluoreszierende, besser absorbierende oder elektroaktive Moleküle zu erzeugen. Zweitens können bekannte Reaktionen wie z. B. Hydrolyse oder Oxydationsvorgänge beschleunigt werden, wobei oft so geringe Mengen an Reagenzien notwendig sind, dass diese schon in der mobilen Phase zugesetzt werden können.

Die wenigen bekannten Beispiele behandeln vorwiegend das Erzeugen von fluoreszierenden Verbindungen [31];

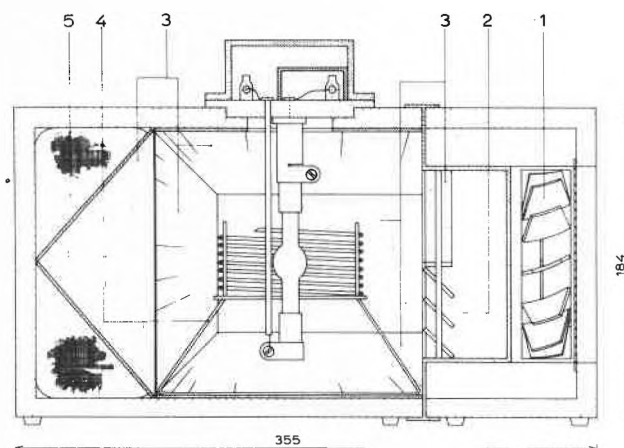


Abb. 7: Schema eines photochemischen Reaktors. 1) Ventilator, 2) Strömungskontrolle, 3) Reflektormaterial, 4) Stand für Reaktionskapillare, 5) Ausgang für Kühlluft.

eine weitere Möglichkeit ist die Beschleunigung der Hydrolyse von Nitrosaminen [32], gefolgt durch einen Derivatisierungsschritt des entstehenden Nitrates. Bekannt sind auch photochemische Ionisierungsverfahren, gefolgt durch Leitfähigkeitsdetektion [33]. Die Konstruktion eines Reaktors ist in der folgenden Abbildung (Abb. 7) zu sehen. Eine Xenon-Quecksilberlampe (200 Watt) wird mit Luft gekühlt. Als UV-Reflektor eignet sich am besten eine Aluminiumoberfläche. Für die Reaktionsspirale hat sich Teflon am besten bewährt, wobei die Durchlässigkeit erstaunlicherweise noch bis in den niedrigen UV-Bereich sehr gut ist [34]. Auch in diesen Reaktoren können wiederum, je nach Bestrahlungsdauer, segmentierte oder nicht-segmentierte Systeme eingesetzt werden [35], wobei die schon erwähnten Entscheidungskriterien angewandt werden können.

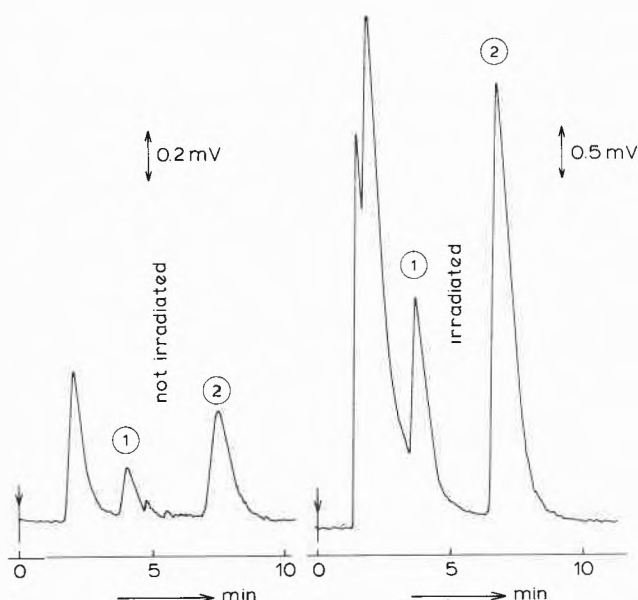


Abb. 8: Chromatogramm von 2.3 ppm Mesoridazin (1) und 6 ppm Thioridazin (2) in Serum. Trennung auf C_{18} -Material. Detektion bei $\lambda_{ex} = 325$ nm und $\lambda_{em} = 435$ nm für die unbestrahlten Verbindungen und $\lambda_{ex} = 340$ nm und $\lambda_{em} = 370$ nm nach Bestrahlung.

Als Beispiel für eine Anwendung dieses Detektionsprinzips sei die Bestimmung von Mesoridazin und Thioridazin in Serum erwähnt (siehe Abb. 8). Die Fluoreszenz dieser natürlich fluoreszierenden Verbindungen wird durch Bestrahlung in einem leicht oxydativen Medium (100 ppm Peroxodisulfat in der mobilen Phase) erhöht, und das Fluoreszenzspektrum verschoben. Ein etwa 10facher Gewinn an Empfindlichkeit wird für Thioridazin festgestellt.

Andere Verbindungen, für die mit Erfolg photochemische Reaktoren eingesetzt wurden, sind Clobazam und Desmethylclobazam, Demoxepam, andere Phenothiazine, Cannabiskomponenten u. a. (siehe auch Ref. [4]). Die Möglichkeiten sind damit natürlich bei weitem nicht

erschöpft, und systematische Untersuchungen über die breitere Anwendbarkeit der photochemischen Reaktionsdetektoren sind im Gange.

Schlussfolgerungen

Reaktionsdetektoren bieten interessante Alternativen zu konventionellen Detektionsprinzipien und erweitern den Anwendungsbereich der bewährten Detektoren. Die verbesserte Empfindlichkeit und Selektivität des Detektionsschrittes ermöglicht es, Spuren organischer Verbindungen in einer komplexen Matrix zu bestimmen. Durch den Gewinn an Reaktionsselektivität ist es oft möglich, mit einem Minimum an Probenvorbereitung und Trennleistung durchzukommen. Die Konstruktion von Reaktoren, vor allem mit spiralsierten Kapillaren, ist einfach. Bei fachkundiger Wahl der geeigneten Variante (segmentiert, nicht-segmentiert), kann praktisch die ganze Palette zur Verfügung stehender Reaktionen auf zwei Reaktortypen adaptiert werden.

Zusammenfassung

Reaktionsdetektoren erweitern die Anwendungsmöglichkeit der Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie besonders wenn es sich um Spuren in komplexen Proben handelt. Wir unterscheiden zwischen segmentierten und nicht-segmentierten Systemen, deren Theorie und Anwendungsspektrum kurz erörtert werden. Es scheint, dass bei geeigneter Konstruktion der Phasenseparatoren, segmentierte Reaktionssysteme eine breitere Einsetzbarkeit haben.

Es werden Anwendungsbeispiele auf dem Gebiet der Analytik von Pharmazeutika und Umweltschadstoffen erörtert.

R. W. Frei



Professor *Frei*, born 1936 in Geneva, has received his diploma in chemistry in Switzerland and a Ph. D. in Analytical Chemistry in USA in 1965. Following post doctoral work with *D. E. Ryan* at Dalhousie University Halifax Canada, he has been appointed assistant Professor in 1966 and associate Professor in 1969 at the same University. From 1972 to 1977 he was head of analytical research at Sandoz Ltd. in

Basle and since 1977 he is professor and head of the department of Analytical Chemistry at the Free University at Amsterdam. Professor *Frei* has research interests in the physical separation sciences, spectroscopy and electrochemistry as analytical tools for organic pollutants and pharmaceutically active compounds. He is editor of the International Journal of Environmental Analytical Chemistry and the Journal of Toxicological and Environmental Chemistry and an editorial board member of the Journal of Liquid Chromatography, Analytical Letters, Chromatographia, Trends in Analytical Chemistry and Chemosphere. He is author and co-author of about 180 scientific publications and of several books and reviews in various fields of analytical chemistry.

Literatur

- 1 J. F. Lawrence und R. W. Frei: «Chemical Derivatization in Liquid Chromatography», Elsevier, Amsterdam 1976.
- 2 R. W. Frei: J. Chromatogr. (Chromatographic Reviews) 165 (1979) 75.
- 3 R. W. Frei und A. H. M. T. Scholten: J. Chromatogr. Science, 17 (1979) 152.
- 4 R. W. Frei: «Reaction Detectors in Liquid Chromatography» in Reactions in Analytical Chemistry, Vol. 1, (Frei, Lawrence, Editors) Plenum, New York 1981.
- 5 G. Schwedt «Chemische Reaktionsdetektoren für die schnelle Flüssigkeitschromatographie», Hüthig Verlag, Heidelberg 1980.
- 6 R. S. Deelder, M. G. F. Kroll, A. J. B. Beeren und J. H. M. van den Berg: J. Chromatogr., 149 (1978) 669.
- 7 C. J. Little, J. A. Whatley und A. D. Dale: J. Chromatogr., 171 (1979) 63.
- 8 E. H. Creaser und G. H. Hughes, J. Chromatogr., 114 (1977) 69.
- 9 M. Roth: Clin. Chim. Acta, 83 (1978) 273.
- 10 W. Voelter und K. Zech: J. Chromatogr., 112 (1975) 743.
- 11 E. Oelrich und D. T. Theuerkauf: J. High Res. Chromatogr. G. C. C., 2 (1979) 256.
- 12 D. L. Mays, R. J. Apeldoorn und R. G. Lanback, J. Chromatogr., 120 (1976) 93.
- 13 A. H. M. T. Scholten, U. A. Th. Brinkman und R. W. Frei: J. Chromatogr., (in press).
- 14 J. R. Cronin und D. E. Hare: Anal. Biochem., 81 (1977) 151.
- 15 J. L. Morton und P. L. Y. Lee: Clin. Chem., 21 (1975) 1721.
- 16 G. Schwedt: Angew. Chemie 91 (1979) 192.
- 17 K. Zech und W. Voelter: Chromatographia, 8 (1979) 350.
- 18 R. W. Frei, L. Michel und W. Santi: J. Chromatogr., 126 (1976) 665, 142 (1977) 261.
- 19 F. Erni, K. Kruppen und A. Pellet: Chromatographia, 12 (1979) 399.
- 20 T. D. Schlabach, S. H. Chang, K. M. Goodring und F. E. Regnier: J. Chromatogr., 134 (1977) 91.
- 21 K. M. Jonker, H. Poppe und J. F. K. Huber: Chromatographia, 11 (1978) 123.
- 22 L. R. Snyder und H. J. Adler: Anal. Chem., 48 (1976) 1017.
- 23 C. E. Werkhoven-Goewie, W. M. A. Niessen, U. A. Th. Brinkman und R. W. Frei: J. Chromatogr., 203 (1981) 165.
- 24 A. H. M. T. Scholten, U. A. Th. Brinkman und R. W. Frei: J. Chromatogr., 205 (1981) 229.
- 25 R. W. Frei und J. F. Lawrence: «Ion-Pairing as a Means of Detection in Liquid Chromatography» in Ion-Pairing Chromatography, (Editor, M. T. W. Hearn) Marcel Dekker, New York 1981.
- 26 C. van Buuren, J. F. Lawrence, U. A. Th. Brinkman, I. L. Honigberg und R. W. Frei: Anal. Chem., 52 (1980) 700.
- 27 J. F. Lawrence, U. A. Th. Brinkman und R. W. Frei: J. Chromatogr., 185 (1979) 473.
- 28 J. G. Gfeller, G. Frey, J. M. Huen und J. P. Thevenin: J. Chromatogr., 172 (1979) 141.
- 29 C. P. Terwey-Groen, J. C. Kraak, W. M. A. Niessen, J. F. Lawrence, C. E. Werkhoven-Goewie, U. A. Th. Brinkman und R. W. Frei: Intern. J. Environ. Anal. Chem., 9 (1981) 45.
- 30 C. E. Werkhoven-Goewie, U. A. Th. Brinkman und R. W. Frei: Anal. Chim. Acta, 114 (1980) 147.
- 31 A. H. M. T. Scholten, U. A. Th. Brinkman und R. W. Frei: Anal. Chim. Acta, 114 (1980) 137.
- 32 W. Iwaoka und S. R. Tannenbaum: IARC Sci. Publ., 14 (1976) 51.
- 33 D. J. Popvica, J. B. Dixon und B. J. Ehrlich: J. Chromatogr. Sci., 17 (1979) 643.
- 34 A. H. M. T. Scholten, P. L. M. Welling, U. A. Th. Brinkman und R. W. Frei: J. Chromatogr., 199 (1980) 239.
- 35 A. H. M. T. Scholten, U. A. Th. Brinkman und R. W. Frei: J. Chromatogr., 205 (1981) 229.

Neue Druckschriften

9,1 % des Industriepersonals hat 1980 19,1 % der Schweizer Ausfuhr erzeugt

1980 betrug der Anteil der Chemieexporte an der gesamtschweizerischen Ausfuhr 19,1%. Berücksichtigt man die Tatsache, dass unsere chemische Industrie 9,1% des inländischen Industriepersonals beschäftigt, so lässt sich die Bedeutung dieses Wirtschaftszweiges für unser Land und seinen Aussenhandel sehr wohl erkennen.

Welches sind die Spezialitäten der Schweizer Chemie, wo werden sie hergestellt und in wie vielen Betrieben? Wie viele Beschäftigte hat die Chemie, in welchen Kantonen arbeiten sie und wie gross sind die Chemiebetriebe? Diese und viele andere Fragen beantwortet die soeben erschienene, 15seitige Broschüre «Die Schweizer Chemie in Zahlen», Ausgabe 1981. Wer sich für die Belange dieses Wirtschaftszweiges interessiert, kann die – in Deutsch, Französisch und Englisch – erschienene Broschüre beim Informationsdienst der Schweizerischen Gesellschaft für Chemie Industrie (SGCI), Postfach, 8035 Zürich, kostenlos beziehen (Tel. 363 1030).

«OECD Guidelines for Testing of Chemicals»

OECD's new Guidelines for Testing of Chemicals, destined for the guidance of laboratories and chemical administrators in government and industry, are now available in a printed

looseleaf handbook of 700 pages. The format is adapted to allow additions and substitutions to be made as a result of work carried out by an updating Programme set up by OECD this year to ensure that the Guidelines reflect changes in scientific knowledge.

The Guidelines provide a common basis for the international acceptance of test data, and were developed in a three-year effort by some 300 experts in OECD Member countries. Test methods in the fields of physical chemistry, ecotoxicology, degradation/accumulation and health effects are covered in the publication.

The Test Guidelines form part of agreements on chemicals control adopted by the OECD Council on 12th May 1981. In addition to the Guidelines, the publication contains the texts of the Decision concerning the «Mutual Acceptance of Data in the Assessment of Chemicals» and the OECD «Principles of Good Laboratory Practice».

«OECD Guidelines for Testing of Chemicals». 700 pages, OECD, Paris, 1981. 360 FF, ISBN 92-64-12221-4.

Organisation de Coopération et de Développement économiques

L'industrie chimique/The chemical industry 1979

Les commandes provenant de pays où l'OCDE n'a pas encore désigné de dépositaire peuvent être adressées à: OCDE, Bureau des Publications 2, rue André-Pascal, F-75775 Paris Cedex 16.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Däppen Richard, dipl. Chem. (Uni Bern), Ringstrasse 9, 3052 Bern

Tobler Martin, dipl. Chem. HTL, Gartenweg 5, 8135 Langnau

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

Chronik

Nobelpreise 1981

Chemie

Die Königlich-Schwedische Akademie der Wissenschaften verlieh den Nobelpreis für Chemie je zur Hälfte an den Japaner *Kenichi Fukui* und an den Amerikaner *Roald Hoffmann*.

Kenichi Fukui (63) erhält als erster Japaner den Chemie-Nobelpreis. Er stammt aus Nara und doziert heute als Professor der physikalischen Chemie an der Universität Kyoto. Er ist bekannt als Theoretiker der organischen Chemie. Seine Arbeiten betreffen die Mechanismen der Katalyse und die Erfassung der chemischen Reaktivität auf Grund von Orbitalrechnungen und der Lösung von sog. Hyperflächenproblemen. Indem er zeigte, dass solche Probleme theoretisch überhaupt erfolgreich angegangen werden können, wirkte er äusserst stimulierend auf die organische physikalische Chemie.

Roald Hoffmann (44) wurde in Polen geboren. 1949 emigrierte er in die USA; heute ist er Professor für Physik an der Cornell-University in Ithaca/N.Y. Seine Forschungen sind stärker auf praktische Anwendungen bezogen als die von Fukui. Sein Ziel war stets, auf Grund der Theorie dem praktischen organischen Chemiker Regeln zu geben, die seine Arbeit erleichtern können. Er hat die chemische Denkweise massgebend beeinflusst, indem er zusammen mit dem 1979 verstorbenen Robert Woodward (Nobelpreis 1965) die sog. Woodward-Hoffmann-Regeln schuf. Diese sind für die Synthese komplexer organischer Verbindungen, insbesondere von Naturprodukten, von grösster Bedeutung. In neuester Zeit beschäftigt sich Hoffmann mit anorganischen und vor allem metallorganischen Verbindungen.

Physik

Der Nobelpreis für Physik wurde zur Hälfte dem Schweden *Kai M. Siegbahn* und zu je einem Viertel den beiden Amerikanern *Nicolaas Bloembergen* und *Arthur L. Schawlow* zugesprochen.

Kai M. Siegbahn (63) wurde in Lund geboren und ist heute Professor für Physik an der Universität Uppsala. Er ist der Sohn von Manne Siegbahn, der 1924 den Nobelpreis für Physik für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Röntgenspektroskopie erhielt. Kai Siegbahn ist der eigentliche Begründer der Elektronenspektroskopie auf Grund der Röntgenphotoemission. Damit bestimmte er mit grosser Präzision die Bindungsenergie sämtlicher Elektronenniveaus der Elemente im Periodensystem. Mit dieser Methode kann vielfältige Information über die Ladungsverteilung und Struktur von Molekülen und Festkörpern gewonnen werden.

Nicolaas Bloembergen (61) stammt aus dem niederländischen Dordrecht und studierte in Leiden. Seit 1958 ist er USA-Staatsbürger; heute ist er Professor an der Harvard-University, Cambridge, Mass. Arthur Schawlow (60) stammt aus Mount Vernon, N.Y. USA und ist Professor für Physik an der Stanford-University, California.

Bloembergen und Schawlow sind führend auf dem Gebiet der Laserspektroskopie. Diese ermöglicht sehr präzise Messungen von Absorption im optischen Gebiet, welche zur Identifikation und Strukturbestimmung von Molekülen verwendet werden.

Ernennungen

Am internationalen Kongress für forensische Wissenschaften in der norwegischen Stadt Bergen ist der in Männedorf wohnhafte Zürcher Gerichtschemiker Prof. *H. Brandenberger* für eine zweite 3jährige Amtsdauer zum Präsidenten der TIAFT (The International Association of Forensic Toxicologists) gewählt worden.

Die Mitgliedschaft der TIAFT zählt zu Zeit an die 1000 chemische Toxikologen aus über 60 verschiedenen Nationen. Diese Chemiker befassen sich hauptsächlich mit dem Nachweis von Giftstoffen im Körper. Die meisten stehen im Dienste der Forensik (Gerichtschemie), arbeiten aber auch für die klinische Diagnostik, den Umwelt- und den Arbeitsschutz.

Die TIAFT besitzt ein ständiges Sekretariat in England und gibt ein eigenes Bulletin heraus. Prof. Brandenberger leitet diese Vereinigung bereits seit 1978.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 26. November 1981: Prof. Dr. *M. Graetzel* (ETH Lausanne), Wasserstoffherstellung durch artifizielle Photosynthese, Prinzip und Ausblick. – 10. Dezember 1981: Prof. Dr. *R. Hess* (Universität Basel und Ciba-Geigy AG), Toxikologische Prüfung – Mythen und Fakten. (Jeweils um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel.)

Berner Chemische Gesellschaft. 2. Dezember 1981: Prof. Dr. *H. Binz* (Institut für Immunologie und Virologie der Universität Zürich), Das Immunsystem. – 16. Dezember 1981: Prof. Dr. *C. Toniolo* (Istituto di chimica organica, Padua), Preferred conformation of Small Peptides. (Jeweils um 16.30 Uhr im Mittleren Hörsaal Nr. 16 der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, 3012 Bern.)

Chemische Gesellschaft Fribourg. 24. November 1981: Prof. Dr. *H. Brunner* (Institut für Chemie, Universität Regensburg), Chiralität und asymmetrische Katalyse. – 1. Dezember 1981: Dr. *P. Seiler* (Hoffmann-La Roche AG, Basel), Präparative elektrolitische Methoden in der Vitamin-C-Synthese. (Jeweils um 17.15 Uhr im Chemiegebäude der Universität Fribourg, Pérolles.)

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 25. November 1981: Dr. *H. Moll* (Nestlé, Département Recherche, La Tour-de-Peilz), Structure chimique et propriétés olfactives des molécules

volatiles. – 9. Dezember 1981: Prof. Dr. *Bernard Blanc* (Directeur de la Station Fédérale de Recherches Laitières, Liebefeld-Berne), La valeur du lait dans l'alimentation humaine. (Jeweils um 17.15 Uhr im Auditoire C, Collège propédeutique Université de Lausanne-Dorigny.)

Chemische Gesellschaft Zürich. 25. November 1981: Prof. Dr. *P. Schiess* (Institut für Organische Chemie, Universität Basel), Kurzzeitthermolyse in der Gasphase als Verfahren in der präparativen Chemie. – 2. Dezember 1981: Prof. Dr. *F. Steinbach* (Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg), Relaxationsmethoden zur Beobachtung intermediärer Spezies in heterogen katalytischen Reaktionen. – 9. Dezember 1981: Prof. Dr. *H. Baumgärtl* (Institut für Physikalische Chemie, Freie Universität Berlin), Einige Aspekte der Synchrotronstrahlung und ihrer Anwendungen auf chemische Probleme. – 16. Dezember 1981: Dr. *J. Sambeth* (Givaudan SA, Genève), Fallstudie eines Unfalls in der chemischen Industrie. (Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal CAB D 2 des Chemiealtbaus der ETH, Universitätsstrasse 6, 8092 Zürich.)

Kolloquium für Photographie und Bildverarbeitung Zürich. 19. November 1981: Prof. Dr. *E. Moisar* (Agfa-Gevaert AG), Atomistische und thermodynamische Behandlung des photographischen Elementarprozesses. – 10. Dezember 1981: Dr. *O. Faugeras* (Institut National de Recherche de l'Informatique et d'Automatique Rocquencourt), Texture Analysis and Synthesis. – 17. Dezember 1981: Dr. *E. Vozikis* (Wild Heerbrugg), Digital gesteuerte Differentialumbildung und ihre Anwendung. (Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C 3, Clausiusstrasse 26, Zürich.)

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich

Sektion Makromolekulare Wissenschaften.

Makromolekulare Kolloquien an der ETH Zürich im Wintersemester 1981/82. Die Kolloquien finden jeweils Donnerstag, 17.15 Uhr im Hörsaal CAB D28 (Chemiegebäude der ETH-Z, Universitätsstrasse 6, Zürich) statt.

Das Programm kann bezogen werden beim Sekretariat Prof. Dr. P. Pino, Chemisch-Technisches Laboratorium, ETH-Zentrum, 8092 Zürich.

Buchbesprechungen

Rechnen in der Verfahrenstechnik und chemischen Reaktionstechnik

Von *W. Wittenberger* und *W. Fritz* 1981. 110 Übungsbeispiele, 65 Übungsaufgaben samt Lösungen, 58 Abb. XVI + 242 Seiten. Springer-Verlag Wien/New York. Preis DM 39,-

Das Chemieingenieurwesen und die chemische Verfahrenstechnik waren schon immer quantitativ orientierte Bereiche. Für den Studenten ist es deshalb wichtig, dass er die anzuwendenden mathematischen Methoden geordnet und in leichtverständlicher Form zuhanden hat. Es ist erfreulich, dass der «gute alte Wittenberger», dessen Erstauflage vor über 30 Jahren erschienen ist und der unzählige Chemiker auf ihrem Ausbildungsgang begleitet hat, für die Bedürfnisse der Verfahrens- und Reaktionstechnik umgearbeitet und den modernen Methoden angepasst worden ist.

In total 11 Kapiteln werden zuerst die Grundlagen der Bilanztechnik sowie der Strömungsvorgänge dargestellt; anschliessend werden einzelne Einheitsoperationen diskutiert, und den Abschluss bildet die Übersicht über die Methoden, die in der chemischen Reaktionstechnik Anwendung finden.

Das Wertvolle am Buch sind die konsequente Anwendung von SI-Einheiten sowie die vielen Rechenbeispiele und Übungsaufgaben. Ein Literaturverzeichnis gibt weitere Hinweise.

W. Richarz

Kolloquium für Materialwissenschaften

Programm für das Wintersemester 1981/82

ETH-Zentrum, Grossauditorium D 28 des Maschinenlaboratoriums, Sonneggstr. 3/Tannenstrasse, 8092 Zürich 6. Jeweils Mittwoch nachmittag 16.15–18.00 Uhr (sofern nicht anders angegeben). Departement für Materialwissenschaften an der ETH Zürich in Verbindung mit dem Schweiz. Verband für die Materialprüfung der Technik (SVMT).

15th World Gas Conference

Palais de Beaulieu, Lausanne
June 14–18, 1982

Organizing Committee: *Secretary-general's office, P.O. Box 4026, CH-1002 Lausanne.*

Ausland

Kohlevergasung und -Hydrierung zur Bereitstellung von Sekundärenergien, Treibstoffen und Chemierohstoffen

Essen

1.–3. März 1982

Prof. *H. Jüntgen*, Essen, und Referenten

Auskunft, Anmeldung und Programme: *Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Bildungswerk, Graf-Recke-Str. 84, Postfach 1139, D-4000 Düsseldorf.*

Praxis der technischen Kristallisation Grundlagen – Verfahren – Anwendung

Duisburg

30. März–1. April 1982

Prof. *G. Matz*, Wuppertal und Referenten

Auskunft, Anmeldung und Programme: *Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Bildungswerk, Graf-Recke-Str. 81, Postfach 1139, D-4000 Düsseldorf.*

Crystals, Growth, Properties, and Applications

Vol. 4: Organic Crystals. Germanates. Semiconductors. By *H. C. Freyhardt*. 1980. 133 figs., 23 tab. X + 221 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price cloth DM 98,-.

Durch die neueren Fortschritte im Züchten hochreiner organischer Kristalle wurde die Möglichkeit geschaffen, Wechselwirkungen im Molekülkristall zu untersuchen. Diese äussern sich als Energieübertragungen und werden empfindlich von Verunreinigungen beeinflusst. Daher liegt also das Hauptgewicht bei der Zucht solcher organischer Kristalle auf der hohen Reinheit, welche mit derjenigen für Halbleiter-Ausgangsmaterialien wie Germanium und Silizium vergleichbar ist. Die in Frage stehenden Molekülgitter halten durch Van-der-Waals-Kräfte zusammen und sind dicht gepackte Anordnungen mit möglichst vielen Van-der-Waals-Kontakten. – Die erste und wichtigste Reinigungsmethode ist auch hier das Zonenschmelzen. Ein Kapitel befasst sich mit der Bridgman-Kristallzüchtungsmethode und ihrer praktischen Durchführung. Dem schliessen sich weitere Reinigungsverfahren an. – Das zweite Drittel des Buchs behandelt Seltenerd-Germanate. Zunächst werden die Strukturen und ihre Verwirklichung mit verschiedenen Seltenerd-Elementen vorgestellt, woran sich die Besprechung wichtiger Zustandsdiagramme anschliesst. Nach einem Abschnitt über IR-Spektren folgt das Lumineszenzverhalten; Seltenerdgermanate scheinen ihre wichtigste Anwen-

dung als Luminophore zu finden. – Das letzte Drittel des Buchs bestreitet ein Beitrag über Halbleiter mit kleinem Bandabstand. Als typische Verbindungsgruppe wird $Pb_{1-x}Sn_xTe$ vorgestellt, wobei für Sn auch Cd und für Te auch Se stehen kann. Eingangs besprechen die Autoren die Eigenheiten dieser Halbleiter, um sich dann den Phasendiagrammen zuzuwenden. Gezüchtet werden die für optoelektronische Zwecke geeigneten Kristalle aus der Schmelze nach dem Bridgman-Verfahren oder nach Czochralski. Vereinzelt kann man auch Kristallisation aus der Lösung verwenden, und auch das Wachstum aus der Gasphase ist möglich. Ferner wird das epitaktische Aufwachsen genannt. Diese Substanzen eignen sich vorwiegend als Infrarot-Detektoren für Wellenlängen im Bereich von 8–14 μm . Druck und Ausstattung des Buches sind ausgezeichnet, und es kann empfohlen werden.

R. Giovanoli

Sicherheit im Labor. Einrichten, experimentieren, entsorgen

Von W. Wolff und M. Schwahn. 1980. 100 Blatt in Plastikringordner, zahlreiche Abb. Verlag Moritz Diesterweg/Otto Salle Verlag Frankfurt a.M./Berlin/München und Verlag Sauerländer Aarau/Frankfurt a.M./Salzburg. Preis Fr. 38.–.

Über Sicherheit im Labor und Betrieb sollte ununterbrochen diskutiert werden, dies unter Einschluss neuester Erkenntnisse. Die Verfasser des vorliegenden Werkes versuchen Entsprechendes für den Laborbereich zu erfüllen. Leider ist ihnen dieser Wurf noch nicht voll gelungen, manches fehlt, anderes gehört nicht hierher. Da auf ein Sachverzeichnis verzichtet wird, sollte das Inhaltsverzeichnis vollständig sein. Da fehlen aber Angaben, z. B. bei der Ersten Hilfe: Augenschutz, Lagerung Bewusstloser, künstliche Beatmung, Verzeichnis der Vergiftungszentren. Auch der Anhang wird nicht aufgeteilt. Bei Veröffentlichungen dieser Art ist eine raschest mögliche Orientierung die *conditio sine qua non*. Vergessen wurde unter 2.0 der Sicherheitsbeauftragte. Dafür stehen dort und im Text Arbeitsregeln (2.33) für das häusliche Experimentieren. Nur zu oft sind wir Ausbilder der chemischen Industrie von verängstigten Eltern in die Bude von Lehrlingen gerufen worden, weil es dort stank, alles in Rauch gehüllt oder ein Brand entstanden war. Manche haben durch Explosionen scheussliche Verletzungen erlitten. Wir sind daher strikte gegen jegliches Experimentieren zu Hause. Die Verfasser scheinen eine Schwäche für besonders gefährliche Experimente zu haben, die üblicherweise abgelehnt werden, z. B. Reagenzglas mit Daumen schliessen und schütteln (S. 131), O_2 aus Na_2O_2 (S. 140), Reaktion Chlorat mit brennbaren Stoffen (S. 142). Dafür wurden wichtige Hinweise vergessen, z. B. dass länger gelagertes K mit K_2O_2 bedeckt wird, das beim Zerschneiden detoniert ($2K + K_2O_2 \rightarrow 2K_2O$), dass H_2O_2 30% ebenfalls nie länger als 1 Jahr gelagert werden darf und dass Dimethylsulfat nur in viel angewärmtem (40°C) alkalischem Wasser unter intensivem Rühren und Kühlen (40°C) zersetzt werden darf. Ohne Rühren (S. 115) wäre wegen Unterschichtung eine Zerknallreaktion möglich.

Das Werk ist eingeteilt in: Bau und Einrichten von Fachräumen, Allgemeines Verhalten im Chemie-, Biologie- und Physikunterricht. Allgemeine Verhaltensweisen sollten hier und nicht erst in den speziellen Kapiteln behandelt werden, z. B. Hinweis, dass beim Heizen oder Kühlen von Apparatsystemen dafür gesorgt werden muss, dass weder unerwünschter Über- noch Unterdruck entstehen kann und sich ausdehnende gefährliche Gase rechtzeitig entsorgt werden, bzw. eingesaugte Gase inertes Verhalten zeigen (fehlt auf S. 27). Es folgt Erste Hilfe. Hier werden zum Teil Angaben gemacht, die nur in den Ermessensbereich des Arztes gehören (z. B. S. 102: bei Bromvergiftung Alkohol einatmen). Statt dessen sollte unbedingt mitgeteilt werden, dass nur dann Helfer retten dürfen, wenn sie gegen gefährliche Einwirkungen (Giftgas, Rauch, Hitze, Spritzer) geschützt sind. Die weiteren Kapitel behandeln Entsorgung (hier fehlt diejenige von Ni-, Co-, Pd-Katalysatoren), gefährliche Chemikalien und Versuche sowie Hinweise zu den wichtigsten Schulchemikalien. Dabei wird nur eine kleine Auswahl angeboten. Sie könnte grösser sein, wenn auf Zeichnungen von Laborbrennern (S. 27), Druck-

minderventilen (S. 48), zu rudimentäre Definitionen des El. Stromes (S. 38/39), nicht mehr gebräuchliche Einheiten (S. 76–81), Glassorten (S. 19) und zu rudimentäre Tabellen über Flamm-, Zündtemperatur sowie Zündbereiche (S. 55/56) verzichtet würde. Letztere vermitteln z. B. die Suva (1980), das Übrige wird im Fachunterricht genügend erklärt.

Die Literatur sollte numeriert, auf den letzten Stand gebracht (auch Telefon-Nummern) und nur im Anhang aufgeführt werden. So könnten die vielen Doppelspurigkeiten vermieden werden. Für die Schweiz fehlen: Suva-Tabellen über sicherheitstechnische Kennzahlen von Flüssigkeiten und Gasen (1980), Zulässige Werte am Arbeitsplatz (1980), Richtlinien für chemische Laboratorien (1971/81), Der Geltungsbereich der Giftgesetzgebung (dort auch übrige Gesetze aufgeführt, Eidgenössisches Gesundheitsamt 1978).

E. Schneiter

Chemie des Bauwesens

Band 1: Anorganische Chemie. Von Karl Krenkler. 1980. 287 Abb., 11 Tab. XIX + 494 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis gebunden DM 88.–.

Der erste Band behandelt einleitend die wichtigsten Grundlagen der anorganischen Chemie, welche für das Verständnis der anorganischen Baustoffe unbedingt notwendig sind. Der Autor geht anschliessend auf die wichtigsten anorganischen Bindemittel ein. Der Zement wird dabei in Anbetracht der grossen praktischen Bedeutung besonders eingehend besprochen. Dies ist sehr zu begrüssen, sind doch Gesamtdarstellungen dieses Gebietes in der Literatur – im Gegensatz zu den zahlreichen Spezialpublikationen – eher selten anzutreffen. Neben den wichtigsten Zementsorten und ihrer Bedeutung wird speziellen Wert auf die Verfestigungsvorgänge und die dabei resultierenden physikalischen und chemischen Eigenschaften gelegt. Ein separates Kapitel ist ausserdem der Korrosion des Zementsteines gewidmet. Dieser Teil wird zweifellos auch für den Ingenieur in der Praxis von grosser Bedeutung sein und hilft, eine Lücke in der bestehenden Literatur zu schliessen. In einem weiteren Abschnitt werden in ähnlicher Weise die metallischen Werkstoffe behandelt. Ausgehend von den notwendigsten allgemeinen Grundlagen über Aufbau und Struktur von Metallen bespricht der Autor die Eigenschaften und das Verhalten der wichtigsten im Bauwesen zur Anwendung gelangenden Eisen- und Nichteisenwerkstoffe. Ein Kapitel über die Korrosion und den Korrosionsschutz, wiederum unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse im Bauwesen, beschliesst diesen Band. Das Buch, welches in erster Linie einen Überblick über das grosse Gebiet der Bauchemie vermittelt, wird sicherlich auf grosses Interesse sowohl bei den Studenten wie auch den Bauingenieuren in der Praxis stossen.

H. Böhni

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Sb-Organosantimony Compounds, Part 2. Editor: H. Bitterer. 1981. 3 ills. XI + 182 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis gebunden DM 512.–.

Gegenstand des zweiten Gmelin-Bandes über Antimon-Organische Chemie sind Verbindungen des Typs R_2SbX und R_3SbX_2 . Der Hauptakzent liegt auf einer konzentrierten Angabe der Präparation dieser Substanzen und der Zusammenstellung – falls in der Originalliteratur publiziert – der physikalisch-chemischen Daten. Der grösste Teil der verarbeiteten Literatur ist erst in den letzten 15 Jahren veröffentlicht worden. Ebenfalls aufgeführt sind Angaben aus der Patentliteratur dieser Verbindungen. Fungizide oder bakterizide Wirkung ist bei schwefelhaltigen Antimon-Organischen Verbindungen gefunden worden. Ein vollständiges Formelregister erleichtert das Aufsuchen der Information zu bestimmten Substanzen.

A. Ludi

Schweiz. Lebensmittelbuch

Zweiter Band – Ringbuch IV

Kapitel 2: Milchlischgetränke und Sauermilchprodukte

Kapitel 59: Antiklumpmittel. 17. Lieferung (1980) Eidg. Druck-sachen- und Materialzentrale, 3000 Bern. Preis Fr. 75.–.

Mit der vorliegenden 17. Lieferung sind nun rund zwei Drittel der vorgesehenen Kapitel dieser amtlichen Methodensamm- lung veröffentlicht. Die Lieferung enthält das neue Doppelkapi- tel «Milchlischgetränke» und «Sauermilchprodukte», ferner ein Kapitel über die neue Zusatzstoffgruppe «Antiklumpmit- tel». «Milchlischgetränke» sind typische zusammengesetzte Lebensmittel, deren analytische Aufschlüsselung in Einzelkom- ponenten für den Lebensmittelchemiker eine besondere Her- ausforderung darstellt. Das Kapitel bietet hiezu zahlreiche neue und neuartige Methoden, namentlich auch solche enzymati- scher Art. Einzig bei den Proteinen müssen die Autoren auch heute noch resigniert feststellen, dass «die genaue und zweifels- freie Bestimmung des Gehaltes an wirklichem Milcheiweiss praktisch überhaupt nicht durchführbar» ist. Eine solche – offene und ehrliche – Bemerkung muss zum Ansporn werden, mit allen zur Verfügung stehenden analytischen Möglichkei- ten zu versuchen, diese Lücke zu schliessen. – Die analytischen Probleme bei den «Sauermilchprodukten» (Joghurt, Sauer- milch, saure Buttermilch, Kefir und Sauerrahm) sind ähnlich denjenigen für Milchlischgetränke. Dank enzymatischer Me- thoden ist es nun möglich, L(+)- und L(-)-Milchsäure einzeln zu bestimmen und somit entsprechende Anpreisungen von «biologischem» Joghurt zu überprüfen. – Das Doppelkapitel 2 A/B wurde von namhaften und kompetenten Fachleuten der Milchwissenschaft verfasst und gibt den neuesten Stand der analytischen Technik (bis 1979) auf diesem Gebiete wieder. – Das Kapitel «Antiklumpmittel» ist praktisch gleichzeitig mit den entsprechenden Bestimmungen in der Lebensmittelverord- nung fertiggestellt worden, wahrlich eine respektable Leistung der Autoren. Die Neuartigkeit dieser Zusatzstoffgruppe bot Gelegenheit, die technologischen und analytischen Probleme der verschiedenen Stoffe in informativer und lebendiger Art darzustellen. Die Analytik wurde elegant gelöst und – erstmals im Schweizerischen Lebensmittelbuch – die Spezifikationen der einzelnen Zusatzstoffe samt entsprechenden Prüfmethode- n ausführlich angegeben. – Die Kapitel der 17. Lieferung von Band 2 des Schweiz. Lebensmittelbuches (das bereits drei Ring- hefte umfasst) bieten auch dem erfahrenen Analytiker wertvolle Hinweise und Anregungen.

E. Baumgartner

Photometrische Analyse

Von B. Lange und Z. J. Vejdeck. 7. vollständig neu bearbeitete Auflage 1980. XV, 634 Seiten mit 14 Abb. und 1 Tab. Verlag Chemie Weinheim/New York. Preis DM 120.–.

Beim vorliegenden Band handelt es sich um eine erweiterte Ausgabe des ursprünglich von Bruno Lange verfassten Kom- pendiums «Kolorimetrische Analyse». (1. Auflage 1941)

Die neueste, 7. Auflage ist beträchtlich umfangreicher gewor- den, ohne dass sich der Charakter des Buches inzwischen geändert hätte. Das heisst, dem Laborpraktiker wird ein Nach- schlagewerk in die Hand gegeben zur Durchführung fotometri- scher Analysen, wobei man nur beschränkt weitergehende Erläuterungen zur Messtechnik und zum Chemismus der Ver- fahren findet.

In der Einführung sind einige knappe Angaben zur spektralfo- tometrischen Messtechnik zusammengestellt. Anschliessend folgt ein anorganischer Teil, gegliedert nach zu bestimmenden Kationen und Anionen. Der organische Teil ist nach funktionel- len Gruppen, beziehungsweise nach Stoffklassen eingeteilt.

Zu den beschriebenen Methoden findet man meist ausführliche Literaturlisten, in die auch neuere Zitate (bis 1977) aufgenom- men sind.

H. Stauffer

Organische Chemie

Von Allinger, Cava, de Jongh, Johnson, Lebel, Stevens. 1980. XXVII + 1618 Seiten. Walter de Gruyter + Co. Berlin/New York. Preis gebunden DM 98.–.

Begleitbuch zu Allinger u. a. Organische Chemie.

Antworten zu den Übungsaufgaben.

1980. IV + 118 Seiten, kartoniert DM 16.–.

Dieses Buch soll nicht nur eine Übersetzung der amerikanischen Zweitaufgabe aus dem Jahre 1976 sein, sondern, wie die Autoren betonen, auch eine Überarbeitung und wesentliche Erweite- rung. Tatsächlich erreicht dieses Lehrbuch die beachtliche Fülle von rund 1500 Seiten. Die Bereicherung liegt aber kaum in Qualitativen. Sie beruht vielmehr auf einem ausgesprochen langatmigen Konversationsstil, einer sachlich wenig begründe- ten inhaltlichen Zergliederung und damit häufig erzwungenen thematischen Wiederholungen. Anstelle einer konzisen und graphisch prägnanten Einführung in die Grundlagen der organ- ischen Chemie und in die moderne chemische Denkweise, anstelle einer transparenten, modellgestützten Erörterung von Struktur/Energie/Reaktivitäts-Beziehungen und einer darauf basierenden rationalen Gliederung der präparativen Methoden wird ein Dickicht an wortreichen und meist sehr vagen Abhand- lungen präsentiert. Die gute Laune, die durch viel Anekdoti- sches erzeugt werden soll, geht vollends verloren angesichts der zahlreichen gravierenden inhaltlichen Mängel. Was soll ein Student denken, wenn er liest, dass Furanderivate in der Natur nicht häufig vorkommen; dass Biotin ein wichtiges Thiophende- rivat sei (Abbildung mit aromatischem Ring!); dass Pyrrol amphoter sei, zwar weniger basisch als aliphatische oder aroma- tische Amine und nur schwach sauer, da das Kaliumsalz durch Wasser hydrolysiert werde; wenn unter Berufung auf Watson und Crick die DNA-Doppelhelix linksgängig gezeichnet wird; wenn Orbitale als Wahrscheinlichkeitsfunktionen deklariert werden; wenn sinngemäss behauptet wird, dass sich Elektronen in antibindenden Orbitalen im Gegensatz zu solchen in binden- den Orbitalen abstossen; wenn unter den auf Absorption elek- tromagnetischer Strahlung beruhenden analytischen Metho- den, unter besonderem Hinweis auf die Äquivalenz der beiden Begriffe Spektroskopie und Spektrometrie, die Massenspektro- metrie erwähnt wird; wenn von geradlinigen bzw. gebogenen Bindungen die Rede ist; wenn ein Titel die experimentelle Bestimmung der Resonanzenergie ankündigt oder wenn gar Carotinoide eine zentrale Rolle beim Sehvorgang spielen?

So wie die am Ende des Buches angefügte Zeittabelle über die Entwicklung der organischen Chemie jäh mit dem Jahre 1970 abbricht und Wichtiges mit weniger Wichtigem munter durch- mischt, so nehmen auch die Kapitel über Planung und Durch- führung organisch-chemischer Synthesen kaum Notiz von den methodischen Entwicklungen des vergangenen Jahrzehnts. Kein Hinweis auf Umpolung, kaum ein Hinweis auf Methoden der asymmetrischen Synthese, keine eingehende Erörterung von Schutzgruppen und von Methoden zur Aktivierung funk- tioneller Gruppen, kaum Hinweise auf moderne Reagenzien.

Die Abfassung eines umfassenden, guten und modernen Lehr- buchens der Organischen Chemie ist eine ausserordentlich an- spruchsvolle, schwierige und verantwortungsvolle Aufgabe. Es ist bedauerlich, dass eine solche Chance erneut vertan worden ist.

K. Müller

Solid State Reactions

Reihe: Monographs in Modern Chemistry Vol. 12

Von Hermann Schmalzried.

1981. X, 254 Seiten, 101 Abb. und 6 Tab. Verlag Chemie Wein- heim/New York. Preis DM 98.–.

Die erste deutsche Auflage dieses Buchs erschien 1971 und wurde in CHIMIA 26 (1972) 220 von W. Feitknecht besprochen. Die hier vorliegende 2. englische Auflage wurde überarbeitet und bietet einen gestrafften Überblick über Feststoffreaktio-

nen, die bei höheren Temperaturen ablaufen. Der Autor beginnt sehr grundlegend bei den Bindungsarten in Festkörpern und bespricht dann Fehlstellen, das Bändermodell und den Zusammenhang zwischen Thermodynamik und Phasendiagramm. Weiter behandelt er Massentransportphänomene, und danach folgt eine vertiefte Darstellung der Punktdefekte, der Grenzflächen und der dreidimensionalen Defekte. Punktdefekte tauchen daraufhin ein drittes Mal auf im Kapitel über die Thermodynamik dieser Fehlstellen und über deren Gleichgewichte. So vorbereitet, kann sich der Leser mit der Diffusion im festen Stoff befassen und endlich zu den Reaktionen selber vordringen: Zuerst Reaktionen in Ionenkristallen und verwandten Gittern, dann in Metallen, und schliesslich kommen heterogene Systeme mit Verzunderung und dgl. zur Sprache. An dieser Stelle sind kurz die topochemischen Reaktionen und die thermischen Zersetzungsreaktionen fester Stoffe angeführt. Den Abschluss bildet ein Kapitel mit technologisch verwertbaren Feststoffreaktionen: Oxidkeramik, Sintern bei Pulverreaktionen, Feststoffelektrolyte, photographische Prozesse, Hochofenprozess. Auch für die 2. englische Auflage gilt das schon 1972 Gesagte: Auf dem beschränkten Raum kann nur ein Ausschnitt aus dem komplizierten Themenkreis der Festkörperreaktionen zur Behandlung kommen. Topochemische Gesichtspunkte und thermische Zersetzungsreaktionen werden nur am Rande besprochen.

R. Giovanoli

Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters

2nd Ed. By *W. Stumm + J. J. Morgan*. 1981. XIV + 780 pages. John Wiley + Sons, Inc.-Verlag New York/Chichester/Brisbane/Toronto. Price cloth ca. SFr. 68.—.

La première édition du livre «Aquatic Chemistry» avait rencontré un accueil très favorable à la fois en raison de la densité des informations et de la remarquable clarté de la présentation. La deuxième édition ne le cède certainement en rien à la première. Elle a été augmentée, de manière importante (200 pages supplémentaires), de notions et de données nouvelles. Ainsi, bien que la ligne générale de l'exposé reste essentiellement basée sur des notions de chimie de coordination et de thermodynamique classique, les phénomènes dynamiques et la cinétique chimique ont pris une place plus importante. Les phénomènes de surface, la coagulation et la filtration ont également été développés bien qu'on puisse regretter l'absence de considérations sur la structure de l'interface air-eau et sur le rôle des réactions qui s'y produisent dans les systèmes naturels.

Il faut noter également des apports complémentaires nouveaux par rapport à la première édition, en particulier des tables de constantes universelles, de constantes d'équilibres chimiques, de données sur le système terre-hydrosphère et de systèmes d'unités. Sont donnés également une section sur l'utilisation des isotopes pour la compréhension des processus naturels, un chapitre (No 11) sur l'impact écologique de la pollution et un autre (No 8) sur les matières organiques des eaux. Dans ce dernier cas, on peut cependant regretter la relative brièveté de ce chapitre (18 pages) et la présentation un peu simplifiée qui en résulte par rapport à l'important développement accordé aux composés inorganiques dans la plus grande partie du livre.

Quoiqu'il en soit, ces diverses adjonctions accroissent significativement l'intérêt du livre pour les chercheurs et praticiens. Par ailleurs, le grand nombre d'exemples concrets directement appliqués aux systèmes naturels, devrait beaucoup faciliter, pour les étudiants, l'assimilation de certains principes théoriques jugés parfois rébarbatifs. C'est ainsi que les exemples choisis de l'ancien chapitre No 10 ont été judicieusement introduits dans les chapitres qui les concernaient (oxydo-réduction, solubilité, etc.). La présentation, déjà très claire, de l'ancienne édition est aussi améliorée par des modifications de mise en page.

Le paragraphe concernant la définition de l'activité (chapitre

No 3: «Acids and bases») aurait peut-être mieux trouvé sa place dans le chapitre No 2 sur les principes généraux des réactions chimiques. Il ne semble pas non plus très justifié de discuter les électrodes à membrane (dites sélectives) dans le chapitre d'oxydo-réduction (No 7) surtout si l'on considère que ces électrodes sont présentées essentiellement en fonction de la mesure du pH.

Ces aspects restent cependant secondaires et ne nuisent pas à la compréhension des principes fondamentaux facilitée, d'ailleurs, par une bibliographie critique et détaillée à la fin de chaque chapitre. Ce livre doit certainement être considéré comme monographie de base pour toute personne intéressée à la chimie des eaux.

J. Buffle et W. Haerdi

Messen, Steuern und Regeln in der chemischen Technik

Band III: Messwertverarbeitung zur Prozessführung I (Analoge und binäre Verfahren) von *J. Hengstenberg, B. Sturm, O. Winkler*. 1981. 451 Abb. in 515 Teilbildern. XII + 500 Seiten. Springer-Verlag Heidelberg/Berlin/New York. Preis DM 210.—.

Das weit herum bekannte und geschätzte Standardwerk ist nach langem Unterbruch in neuer Auflage erschienen. Gegenüber der 2. Auflage von 1964 ist die 3. Auflage in 5 Bände unterteilt worden.

Der vorliegende 3. Band behandelt die «klassische» Regelungstechnik mit analogen Verfahren sowie die Steuerungstechnik mit binären Signalen.

Abgesehen von einigen Grundlagen wurde der Inhalt weitgehend neu bearbeitet. In den ersten 5 Kapiteln werden die Grundlagen der Regelungstechnik dargestellt (Regeleinrichtung, Stellglieder, Regelstrecke und Regelkreis). Im Kapitel 6 (Mehrgrößenregelung) wird unter anderem auch eine kurze Einführung in die Methoden der «modernen» Regeltheorie (Zustandsraummethoden) gegeben. Kapitel 7 (Regelung von Anlagen) hat umfangmässig gegenüber der 2. Auflage stark zugenommen. Es wird die Regelung von Grossmaschinen (insbesondere Turboverdichtern), Produktverteilungsnetzen, Wärmeaustauschern, Destillationskolonnen und chemischen Reaktoren behandelt. Den Steuerungen wurde in der 3. Auflage neu ein eigenes Kapitel (Kap. 8) gewidmet.

Das Buch zeichnet sich durch eine gut verständliche und praxisnahe Darstellung aus. Es kann jedem in der Praxis stehenden Ingenieur als Nachschlagewerk empfohlen werden. *M. Steiner*

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher

Keine Besprechung

Advances in Solution Chemistry.

By *I. Bertini, L. Lunazzi and A. Dei*.

Plenum Press New York and London.

Coordination Chemistry Reviews.

An International Journal.

Vol. 37: Transition Metal Chemistry Review 1979.

By *C. D. Garner*

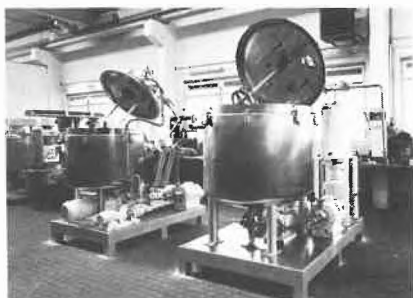
Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatetechnik

Semi-Kontina, halbkontinuierliche Produktion von Cremes, Emulsionen, Pasten und Suspensionen

Die Semi-Kontina Maschinen werden von der Firma Brogli & Co. AG, Schweiz schon seit einigen Jahren als Alternative zu den reinen Chargenmischern angeboten. Die Maschinen bestehen aus einem Behälter mit Mischwerkzeug. Der Behälter ist zum Heizen und Kühlen ausgerüstet und mit einer Einzugsvorrichtung zum einfachen und sauberen Beschicken versehen.



Im Behälter wird eine Vormischung gemacht, diese wird anschliessend kontinuierlich homogenisiert und gekühlt. Die Homogenisierung geschieht durch eine Hochleistungs-Kolloidmühle, Collovelox, welche eine Spaltverstellung zwischen Rotor und Stator aufweist und somit die Intensivität des Homogenisierens dem jeweiligen Produkt anpassen kann.

Das Kühlen erfolgt anschliessend mittels eines speziellen Brogli-Mischer-Kühlers. Dieser ist mit einem im kontinuierlichen Kühler eingebauten Mischer ausgerüstet, kühlt dadurch schonend und trotzdem intensiv. Der Kühler ist mit einer Kühlwassersteuerung ausgerüstet und die Kühlfläche wird dem Produkt sowie der Kühlwassertemperatur angepasst. Der Kühler arbeitet normalerweise mit normalem Leitungswasser.

Diese drei bewährten Aggregate werden von der Firma Brogli & Co. AG zu einer Einheit zusammengefügt und ergeben die Semi-Kontina, eine halbkontinuierliche Produktionsmaschine, welche einfach in der Bedienung und Wartung ist und schnell produzieren kann.

Die Semi-Kontina-Anlagen eignen sich bestens zur Herstellung von pharmazeutischen Cremes, Emulsionen, Pasten, Suspensionen etc., sowie für kosmetische Cremes und Emulsionen. Auch werden diese Maschinen

für die Herstellung von Nagellacken und anderen Lacken verwendet. Dank der effizienten und schnellen Produktionsweise sind die Semi-Kontina-Maschinen auch in der Nahrungsmittel-Industrie für die Herstellung jeglicher flüssiger bis pastöser Mischungen und Emulsionen verwendbar. Da das System luftfrei unter Vacuum arbeitet, wird das Produkt auch vollkommen entlüftet. Es ist auch ein systematisches Einarbeiten einer gewissen Menge Luft in die Grundmasse damit denkbar.

Leserdienst 24

O₂-Messung mit Ihrem pH-Meter

Bei der neuesten Sauerstoffelektrode Modell 97-08, entwickelt von Orion Research, erübrigt sich ein spezielles Sauerstoffmess-



gerät. In Verbindung mit jedem pH-Meter erlaubt sie Ihnen die Messung von gelöstem Sauerstoff von 0 bis 14 ppm. Geeicht wird die Elektrode ganz einfach mit Luft. Die praxis-orientierte Elektrodenkonstruktion mit eingebautem Magnetrührer, einfachstem Membranwechsel und einer speziellen Vorrichtung für die Messungen in Flaschen macht die O₂-Messung wirklich so einfach wie eine pH-Bestimmung. Einfacher geht's kaum!

Leserdienst 25

Messkoffer für den Klimafachmann

Das neue Handmessgerät für Feuchte und Temperatur *Rotronic Hygroskop GT-L* ist nun samt Zubehör als praktisches Mess-Set in einem handlichen Koffer erhältlich. Mit dem robusten Handgerät kann blitzschnell die relative Luftfeuchte gemessen und digital bequem auf 0,1% abgelesen werden. Für die Temperatur wird mit Daumendruck von %rF auf °C umgeschaltet und abgelesen; digital, bequem, auf 0,1°C. Ein Akku oder eine 9-V-Batterie sind gut für 12 bzw. 30 Betriebsstunden.



Eichkammer und Eichflüssigkeiten werden ebenfalls mitgeliefert. Die in der Ampulle befindliche Lösung wird in die kleine Klimakammer getropft. In der auf den Fühler gesteckten Kammer stellt sich das Feuchtegleichgewicht ein, und zwar so, wie es das National Bureau of Standards fixierte. An 8 Messpunkten, über den ganzen Messbereich verteilt, kann so nachgeprüft werden; eine jährliche Ein-Punkt-Eichung reicht aus.

Leserdienst 26

Engere Wägebereiche – engere Budgets

An Wägaufgaben, die keinen sehr breiten Gewichtsreichweite bestreichen, dafür innerhalb eines besonders limitierten Budgetrahmens zu erfüllen sind, hat Mettler bei der Entwicklung der sog. «Mettler Economy»-Waagen gedacht. Das sind zwei elektronische Präzisionswaagen mit einem Wägebereich von 0...200 g (Mettler PC 220) und 0...2100 g (Mettler PC 2200). Ihr Preis liegt ca. 18% unter dem der normalen Mettler Delta-Range-Univers-



salwaagen. Dank diesem Mettler Delta-Range, dem schiebbaren Feinbereich von hier 20 g bzw. 200 g, wird die PC220 auf Tastendruck zur Milligrammwaage und die PC2200 ablesbar auf 10 mg. So sind auch in größere Behälter feine Einwägungen möglich. Sobald das Einwiegen beginnt, macht sich eine weitere nützliche Einrichtung bemerkbar: Der Mettler DeltaDisplay schaltet auf eine rasche Anzeigefolge um, die praktisch mit dem Dosier tempo parallel läuft. Bei langsamerem Zuschütten wechselt die Anzeige wieder im normalen Rhythmus, so dass das Zielgewicht ohne Überfüllen präzise erreicht wird. Eine anschliessbare Funktionseinheit ermöglicht die laufende Ermittlung des Nettototals auf Knopfdruck für Sicherheits-Vergleiche mit dem Rezept. Oder ein anderer Programmschlüssel macht die beiden «Economy»-Waagen für Zählaufgaben einsetzbar. Ein Datenausgang ist für jene Benutzer lieferbar, welche von einem Drucker Wäge- oder Zählprotokolle erhalten möchten. Eichfähige Ausführungen sind auch bei den «Economy»-Versionen erhältlich.

Leserdienst 27

Hamilton Chrom-Prep

Hamilton Bonaduz AG stellt ein neues Probenvorbereitungssystem mit der Bezeichnung Chrom-Prep vor, mit welchem sich prächromatographische Methoden besser durchführen lassen. Es vereinfacht die Vorbereitungsschritte und reduziert die Anzahl der Trennoperationen. Aufwendige flüssig-flüssig Extraktionen können damit auf einfache Weise umgangen werden.



Die miniaturisierten Einwegkartuschen werden in einen benutzerfreundlichen Halter eingesetzt, welcher auf eine Spritzennadel aufgesetzt wird. Weil alle Anschlüsse und Verbindungen optimiert wurden, kann mit einem sehr kleinen Flüssigkeitsvolumen gearbeitet werden. Chrom-Prep wird für das Clean-up und die Anreicherung der Proben verwendet, dient aber auch zur Aufbewahrung der Proben bis zur Analyse. Die Trenntechnik, basierend auf dem Prinzip der positiven Verdrängung, bietet wesentliche Vorteile gegenüber den traditionellen Methoden der Probenreinigung oder Spurenanreicherung. Auf mehrfache, arbeitsintensive

Extraktionen, welche mit einer zeitraubenden und oft sehr schwierigen Phasentrennung verbunden sind, kann verzichtet werden. Die Probenvorbereitung kann bequem durchgeführt werden, ohne dass sich Stapel von Glaswaren auftürmen. Das Abdampfen von Lösungsmitteln gehört der Vergangenheit an, und die Verluste beim Transferieren der Lösungen sind zu vernachlässigen.

Die Entwicklung von rationellen Methoden bringt eine erhebliche Zeitersparnis. Mit dem Chrom-Prep bietet Hamilton ein kompaktes Analysensystem an. Der Lösungsmittel- und Reagenzienverbrauch ist minimal, und das Problem der Probenverschleppung und Probenverunreinigung kann beseitigt werden.

Fractionen von 10–20 μ l aus Chromatogrammen können in 20 μ l Kartuschen gesammelt werden oder unmittelbar in einen Chromatographen zur weiteren Analyse injiziert werden. Die Reinigung der Proben macht aber oft auch IR- oder UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen möglich. Chrom-Prep Kartuschen sind auch in den Grössen von 80 und 320 μ l erhältlich. Zur Spurenanreicherung werden in der Regel die grösseren Kartuschen verwendet. Für die Abtrennung der Matrix sind alle drei Grössen verwendbar. Je nach Anwendung wird die Kartusche mit dem am besten geeigneten Füllmaterial ausgewählt. Zur Entfernung von polaren, semipolaren und einigen neutralen Stoffen werden «reverse phase» Kartuschen empfohlen, welche das neue PRP-1 Adsorbens von Hamilton enthalten.

Für das Entsalzen von corn syrup, Zuckertlösungen und Alkoholgemischen ist der Mischbett-Ionenaustauscher von Hamilton zu verwenden. Zur Isolierung von Schadstoffen aus der Luft ist am besten Amberslite XAD-2 (Rohm und Haas) mit grosser Partikelgrösse geeignet. Die Kartuschen sind noch mit weiteren Füllmaterialien erhältlich, wie z. B. mit dem Kationenaustauscher HC-75 und einem von Hamilton neu herausgebrachten Anionenaustauscher.

Leserdienst 28

Gyrolok-Rohrverschraubungen

Um den hohen Anforderungen von Qualitätsverschraubungen zu genügen, wurden von Hoke Inc., USA, die «Gyrolok»-Rohrverschraubungen entwickelt. Die auf den neuesten Stand der Technik stehende Zwei-Metallring-Konstruktion zeichnet sich durch eine einzigartige «Einroll-Blockierung» des hinteren Druckringes aus, wodurch Verschraubung und Rohr zu einer kompakten Einheit werden. Die präzisionsgeschliffenen und -geformten Druckringe ergeben eine leckfreie Abdichtung sowohl bei Hochdruck- wie auch bei Hochvakuumanwendungen. Dank der besonderen Konstruktion ergibt sich bei der Montage keine Rohrverdrehung, die Ringe können nicht ein-

schneiden, es entstehen keine Hohlräume und der innere Rohrdurchmesser erfährt nur eine minimale Verjüngung. Die Teile sind wiederverwendbar und können wiederholt montiert und demontiert werden. Zusätzlich zu der aus dem Druckring-System bestehenden primären Dichtung wird am Rohrende auch eine Stossdichtung gebildet.



Aus allem ergibt sich ein erhöhtes Haltevermögen, reduzierte Spannungskonzentration und ein niedriges Montage-Drehmoment. Da alle Teile einer «Gyrolok»-Rohrverschraubung aus dem gleichen Material hergestellt sind, ist ein breites Anwendungsgebiet möglich, sowohl in bezug auf Korrosion wie auch bezüglich des Temperaturbereiches.

Als Standardausführung stehen die «Gyrolok»-Rohrverschraubungen in Messing und rostfreiem Stahl AISI 316 bis zu einem Rohr-Aussendurchmesser von 16 mm bei metrischen oder 1" bei Zollabmessungen zur Verfügung. Verschraubungen aus anderen Materialien sind auf Wunsch erhältlich.

Die «Gyrolok»-Rohrverschraubungen sind verwendbar für Rohre in verschiedenen Wandstärken aus Metall, Kunststoff oder Glas.

Leserdienst 29

Störungsfreier Limulustest mit Ultrafiltration

Neben dem Kaninchentest hat die amerikanische Pharmakopoe-Kommission den Limulustest als «Bacterial Endotoxins Test» in die USP XX aufgenommen.



Zahlreiche Arzneimittel können wegen ihrer Konsistenz – Nichtmischbarkeit der Reagenzien, Schwierigkeiten bei der pH-Wert-Einstellung, Gelbildung hemmende Inhaltsstoffe – nicht direkt mit dem Limulustest geprüft werden. Sie müssen vorher gereinigt werden, um die störenden Einflüsse zu beseitigen.

Eine einfache und schnelle Methode ist die Ultrafiltration. Dabei werden die

hochmolekularen Pyrogene zurückgehalten, während die störenden niedermolekularen Substanzen das Filter passieren können.

Die Sartorius GmbH bietet dafür ein einfaches, entsprechend preisgünstiges Druckfiltrations-System an: Die Druckfiltrationszelle mit Magnetrührung (SM 16526) wird mit Ultrafiltern aus Cellulosetriacetat (SM 14549) bestückt. Es handelt sich hier um ein Ultrafilter mit hohen Durchflussleistungen und minimalen Adsorptionseigenschaften, die für quantitative Untersuchungen wichtig sind.

Für grössere Volumina ab 200 ml gibt es als wirtschaftliches System die Module SM 16565/66, bestückt mit den gleichen Filtern.

Leserdienst 00

Omnicon 5000, ein neues, anwenderfreundliches Bildanalysensystem von Bausch & Lomb

In der automatischen Bildanalyse ist die teilchenspezifische Probenauswertung bisher nur mit Computerunterstützung möglich. Für den Anwender bedeutet dies Vertrautheit mit einer Programmiersprache, sei diese auch noch so problembezogen. Der Keyboarddialog beim neuen Omnicon 5000 von Bausch & Lomb wurde indessen soweit vereinfacht, dass 20 Messparameter auf Knopfdruck zur Verfügung stehen. Dazu gehören nicht nur alle wichtigen elementaren Grössen (Teilchenflächen, Durchmesser, Koordinaten, Anzahl usw.), sondern auch häufig benötigte abgeleitete Parameter wie äquivalenter Kreisdurchmesser oder Formfaktoren. Durch geeignete Kombinationen lassen sich daraus Messprozesse beliebiger Komplexität aufbauen, wobei das Omnicon 5000 dem Benutzer bei der Formulierung Schritt für Schritt die erforderliche Anleitung gibt.

Programmierkenntnisse werden nicht vorausgesetzt. Dem erweiterten Bedienungskomfort entspricht auch, dass das Gerät auf mögliche Eingabefehler hinweist und zur Fehlerbeseitigung verhilft.

Eine Vielzahl sofort abrufbarer Messprozeduren ist bereits im System gespeichert. Ebenso kann die Progammbibliothek durch eigene, wiederholt gebrauchte Messabläufe ergänzt werden.

Die Messung selbst wird an einem im Computer gespeicherten Binärbild vorgenommen, so dass als Messobjekt ein rauschfreies Bild zur Verfügung steht, aus dem reproduzierbare Ergebnisse entnommen werden können. Die bei der Messung anfallenden Rohdaten werden mit Hilfe umfangreicher Software statistisch ausgewertet und in übersichtlicher Form, z. B. als Histogramme, dargestellt.

Mit seinem Konzept ordnet sich das 5000 in die Reihe der Omnicon Bildanalysensysteme zwischen das Hardwaregerät *Alpha 500* und das voll Basic- und Fortran-



programmierbare *Omnicon 3000* ein. Als Effekt ergibt sich ein besonders günstiges Preis-Leistungsverhältnis bei grossem Anwendungsbereich. Überall dort, wo es um schnelle, in sich abgeschlossene teilchenspezifische Probenauswertungen geht, kann es mit erkennbarem Vorteil eingesetzt werden. Metallographische Qualitätskontrollen nach Stahl- und Eisenprüfblatt bzw. ASTM sind hierfür ein charakteristisches Beispiel.

Wichtigste Zubehörteile sind der bereits mit den anderen Omnicon-Systemen bestens eingeführte Shading Corrector sowie Autofokus und automatische Probentische.

Leserdienst 34

IR-Spektrenbibliothek von Beckman

Den Benutzern von rechnenden IR-Spektrophotometern der Microlab™-Serie stellt Beckman Instruments eine IR-Spektrenbibliothek zur Verfügung. Es handelt sich hierbei um eine Sammlung von auf Mini-Disketten (Floppy Disks) gespeicherten Peaks und IR-Spektren von ca. 1000 chemischen Verbindungen. Diese Bibliothek dient als Datenbank zur computerisierten Identifizierung von unbekannten Komponenten.



Die Spektren wurden auf dem Microlab – einem Zweistrahl-IR-Spektrophotometer mit optischem Nullabgleich – registriert. Jedes Spektrum erstreckt sich über den gesamten Wellenzahlenbereich von 4000 bis 600 cm^{-1} und wird mit einer Auflösung

von einem Datenpunkt pro Wellenzahl aufgezeichnet.

Die Peaks sowie andere spektrale Daten sind zum späteren Abruf auf Mini-Disketten gespeichert. Jedes gespeicherte Spektrum kann aus der Mini-Diskette abgerufen und zum visuellen Vergleich sowie zur Manipulation am Bildschirm angezeigt werden. Neue Peak-Dateien können aus diesen Spektren abgeleitet werden. Die gespeicherten Spektren können am Bildschirm entweder getrennt oder überlagert dargestellt werden. Sie lassen sich ebenso mit dem Streifenblattschreiber analog registrieren.

Sämtliche Verbindungen in der Beckman-Spektrensammlung wurden durch eine alternative Quelle nachgeprüft. Die Spektren wurden mit den Sadtler-, Coblenz- und Aldrich-Sammlungen verglichen. Die Identitäten wurden bestätigt und die Verunreinigungsbanden nachgewiesen.

Jedes Spektrum ist ideal: korrigierte Basislinie und normalisiertes Spektrum durch Einstellung der Maximalabsorption auf 1,0 Extinktionseinheit zur optimalen Darstellung jeder Verbindung. Die Beckman-Spektrensammlung enthält keine Duplikate.

Leserdienst 35

Neue Firmenschrift

Neue Kunstharz-Nachrichten

In den neuen Kunstharz-Nachrichten der Hoechst AG, Ausgabe Nr. 17, wird über Betonschutz und -sanierung, Bindemittel für Holzanstriche sowie über Additive als unentbehrliche Helfer für hochwertige Lacke berichtet. Der umfangreiche Beitrag beschäftigt sich mit textilglasverstärkten UP-Harzen im Chemieanlagenbau. Als vielseitiger Rohstoff für die Herstellung von Spezialpapieren wird Polyvinylalkohol vorgestellt. Das Thema Auto wird gleich in drei Fachartikeln behandelt. Einmal geht es um einen neuen Weltrekord-Wagen aus faserverstärktem [®]Alpolit, zum anderen um die UV-Lichthärtung von glasfaserverstärkten Polyesterharz-Laminaten und die Vakuum-Injektionstechnik für die Herstellung von Kraftfahrzeugteilen.

In der Beilage «kurz informiert» wird u. a. auf rationellere Farbenfertigung mit universell verträglichen Nuancierpasten auf Basis von Alkylharzen sowie die «Spurensicherung» mit [®]Mowilith bei der Freilegung ägyptischer Grabmalereien eingegangen. Daneben gibt es – wie immer – Hinweise auf neue Produkte und neue Druckschriften.

Kunstharz-Nachrichten Nr. 17 mit Informationen aus der Anwendungstechnik, herausgegeben von der Hoechst AG, 36 Seiten DIN A4, zahlreiche, meist farbige Abbildungen und eine vierseitige Beilage «kurz informiert».

Leserdienst 36

Chemie-Wirtschaft

Planvorlagen in der chemischen Industrie: Aufwärtstendenz im 2. Quartal 1981

Nach dem erheblichen Rückgang im vergangenen Jahr ist 1981 wiederum ein Anstieg der Investitionen in der chemischen Industrie festzustellen. Gemäss BIGA hatten die eidgenössischen Arbeitsinspektoren im 2. Quartal 1981 435 genehmigungspflichtige Planvorlagen für industrielle Bauten – Neubauten, Umbauten und Betriebseinrichtungen – zu begutachten, das sind 3,8 % weniger als im Vorjahresquartal (2. Quartal 1980: 452); davon entfielen 71 Projekte (Vorjahr: 65) oder 16,3 % (Vorjahr: 14,4 %) auf die chemische Industrie (exklusive Mineralölindustrie). Während sich das gesamte Raumvolumen für Neubauten gegenüber dem 2. Quartal 1980 um 17,1 % verringert hat (2. Quartal 1981: 2,029 Mio. Kubikmeter), ist in der chemischen Industrie ein erheblicher Anstieg zu verzeichnen: Das Raumvolumen für Neu- und Erweiterungsbauten hat sich gegenüber dem 2. Quartal 1980 mehr als verfünffacht. Es ist von 0,067 Mio. Kubikmeter auf 0,349 Mio. Kubikmeter angestiegen und machte somit 17,2 % (Vorjahr: 2,7 %) des geplanten gesamtwirtschaftlichen Raumvolumens aus. IC

Die grössten Chemieunternehmen der Schweiz

Eine schweizerische Grossbank vergleicht jeweils die 100 grössten Industrieunternehmen der Schweiz. Die Konzernumsätze der «100 Grossen», von welchen 1980 achtzehn einen Umsatz von über 1 Mrd. Franken und fünfzehn einen solchen zwischen 500 Mio. und 1 Mrd. Franken auswiesen, haben sich gegenüber dem Vorjahr um 15,0 % auf über 115 Mrd. Franken erhöht. Diese 100 Unternehmen beschäftigten 1980 weltweit 858 000 Personen. Gegenüber dem Vorjahr (844 000) hat der Personalbestand auf Konzernebene um 1,7 % zugenommen. Berücksichtigt man in dieser Liste nur die Unternehmen der Chemiebranche, so sind deren zehn vertreten. Nach den erzielten Umsätzen gegliedert, handelt es sich um folgende Firmen: Ciba-Geigy, Hoffmann-La Roche, Sandoz, Lonza (in den Alusuisse-Zahlen enthalten), Plüss-Stauffer, Chemische Fabrik Schweizerhall, Viscosuisse, Chemie-Holdings Ems, Reichhold und Siegfried. Die Umsätze dieser Unternehmen erhöhten sich insgesamt von 22,936 Mrd. Franken auf 26,431 Mrd. Franken, was einer Zunahme um 15,2 % gegenüber 1979 entspricht. IC

Die grossen Basler Pharmahersteller erhalten weniger als 2 % der gesamten Ausgaben für das Gesundheitswesen in der Schweiz

Die vorliegenden Statistiken weisen einen Anteil der Medikamente von unter 14 % an den Gesamtkosten für das Gesundheitswesen aus. Dieser Anteil errechnet sich nach den effektiven Ausgaben für Medikamente zu Detailpreisen in den Apotheken, Drogerien und, vor allem in der deutschsprachigen Schweiz, bei selbstdispensierenden Ärzten.

Die den Grossisten von den Herstellern in Rechnung gestellten Preise entsprechen im Durchschnitt ungefähr der Hälfte (55 %) der Detailpreise, so dass auf die Hersteller und Importeure die Hälfte der 14 %, d. h. ca. 7,5 % der gesamten Gesundheitskosten, entfallen.

Nun steht aber der Schweizer Markt auch ausländischen Firmen offen, ja diese halten ungefähr einen Marktanteil von 50 %. In die übrige Hälfte teilen sich zahlreiche schweizerische Unternehmen, die sich konkurrenzieren, wobei etwa 30 % von kleineren und mittleren Unternehmen und etwa 20 % von den drei grossen Unternehmen beansprucht wird.

Der Anteil der drei grossen Firmen (Ciba-Geigy, Roche und Sandoz) am Gesamtaufwand für das Gesundheitswesen errechnet sich somit als 20 % von 7,5 % oder 1,5 %.

In absoluten Zahlen ergibt dies folgende Beträge:

Gesamtaufwand für das Gesundheitswesen 1977 (in Mio. Fr.)		% vom Total
Spitäler	4493	43 %
Ärzte	1879	18 %
Zahnärzte	1022	10 %
Medikamente	1458	14 %
Mediz. Fakultäten	555	5 %
Übrige	1050	10 %
Total	10457	100 %

Aufwand für Medikamente 1977 (in Mio. Fr.)		% vom Total
Total	1458	14 %
Anteil Hersteller/Importeure = 55 %	800	7,5 %
Marktanteil der drei Firmen Ciba-Geigy, Roche, Sandoz = 20 %	160	1,5 %

Zufriedene Aussteller an der ILMAC 81

Mit mehrheitlich guten bis sehr guten Ergebnissen für die 337 Aussteller, die 871 Lieferwerke aus 21 Ländern vertraten, ging am Freitag, 2. Oktober 1981, in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel die ILMAC 81, 8. Internationale Fach-

messe für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie, zu Ende. Während vier Tagen bot diese, zu den Pionieren der Fachmessen in Basel zählende Veranstaltung – 1959 erstmals durchgeführt – auf einer Netto-Standfläche von 12 200 m² einen internationalen und repräsentativen Querschnitt durch das gesamte Spektrum der für Forschung, Entwicklung und Produktion in der chemischen Industrie bestimmten Instrumente, Apparate und Methoden.

20 317 verkaufte Eintrittskarten für Ausstellung und Kongress bedeuten für die ILMAC 81 ein sehr gutes Besucherergebnis. Zwar liegt die Besucherzahl leicht unter derjenigen der letzten ILMAC im Jahre 1978 (21 616 Besucher), doch gilt zu berücksichtigen, dass die Messe damals einen Tag länger dauerte, und überdies in den 78er-Zahlen die Besucher der gleichzeitig durchgeführten SURFACE 78, Internationale Fachmesse für Oberflächenbehandlung, miteingeschlossen sind.

Die Erwartungen der Aussteller wurden grossteils erfüllt, zum Teil übertroffen. Dies betraf nicht nur die Qualität der Fachbesucher, sondern auch eine Vielzahl neuer Geschäftsanbahnungen. Insbesondere wurde von seiten der Aussteller auf eine starke Präsenz ausländischer Fachbesucher hingewiesen.

Von den Fachbesuchern wurde speziell die klare Konzipierung und die übersichtliche Gliederung der Fachmesse nach Sachgebieten gelobt, die es ihnen ermöglichten, die Aussteller ihres Spezialgebietes zielgerichtet aufzusuchen. So wurde auch die ILMAC 81 dem Slogan «Messen nach Mass» vollauf gerecht und für Aussteller wie Besucher zu einem zeit- und kostensparenden Instrument der Marktbearbeitung.

Das im Rahmen der ILMAC 81 unter der Federführung des Schweiz. Chemiker-Verbandes durchgeführte «6. Schweizerische Treffen für Chemie» kann ebenfalls auf einen erfreulichen Abschluss zurückblicken. Insgesamt konnten rund 700 Teilnehmer an den verschiedenen Vorträgen gezählt werden. Einen wesentlichen Anteil an diesem Ergebnis hatte die am Freitag von der Schweiz. Vereinigung diplomierter Chemiker HTL organisierte Tagung über «Qualitätssicherung und Produkthaftpflicht», die Zeugnis dafür war, welche Bedeutung diesen Aspekten in den Unternehmen der chemischen Industrie beigemessen wird.

Die nächste ILMAC wird 1984 wiederum in Basel stattfinden. Das genaue Datum wird vom Veranstalter, dem Schweiz. Chemiker-Verband, zusammen mit der Schweizer Mustermesse zu einem späteren Zeitpunkt festgelegt.

Forschung, Wissenschaft

Photochemistry with Infrared Radiation*

Martin Quack

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstrasse 6, D-3400 Göttingen

Abstract

The irradiation of polyatomic molecules with intense infrared radiation from pulsed laser light sources can induce photochemical reactions, which require the absorption of many (10 to 50) quanta. The experimental principles are outlined and the primary processes due to vibrational excitation in the electronic ground state are discussed. A method for determining quantitative rate parameters is presented and illustrated with some recent experimental results for CF_3I - and $\text{C}_2\text{F}_4\text{S}_2$ -IR photolysis. Simple theoretical correlations for absolute rate coefficients provide an understanding of the most important molecular parameters determining the rate of an IR-photochemical reaction. The relationship of IR-photochemical and thermal, collisional reactions is analyzed. Qualitative experimental effects and quantitative rates in IR-photochemistry can be rationalized with somewhat different success using various theoretical descriptions for the primary processes. A brief summary of the current status of experiments and theories concludes the article.

1. Photochemistry after Vibrational Excitation

Every chemist is familiar with the concepts of traditional molecular photochemistry, which proceeds after one— or two photon excitation of electronic states, usually with visible or ultraviolet light. This is an efficient process even with ordinary light sources, such as sunlight, since the collisional quenching of electronic excitation is often unimportant. In IR-photochemistry, on the other hand, the rotational and vibrational energy of polyatomic molecules is very easily removed by collision. Furthermore, more than ten quanta of vibrational fundamental absorption in the IR are often necessary for overcoming the threshold energies for ordinary chemical reactions. Thus *vibrational photochemistry* of polyatomic molecules in the electronic ground state has become possible only recently, using efficient multiphoton pumping with high power, pulsed, monochromatic infrared lasers [1,2]. Potential applications have emerged soon [3], much of the interest centering around laser isotope separation [4–7] (for a recent list of separated isotopes from H to U see ref. [8]). Another already practical application is the creation of large amounts of unstable species in situ on short time scales ($< 10^{-7}$ s) by IR-laser flash photolysis, which can be used for chemical reactions [9], energy transfer [10, 11] and spectroscopic studies of free radicals, for example [11–13].

Apart from the applications, the most exciting fundamental questions currently center around the mechanisms of collisionless IR-multiphoton excitation and the subsequent reactive processes, which are still not completely understood [14]. These questions will be the major concern of the present article. After a short introduction into the experimental aspects of the laser-sources, we shall discuss the theoretical and computational approaches, some spectroscopic and mechanistic evidence, and the information that can be gained by quantitative kinetic experiments in IR-photochemistry. Finally, a brief comparison with thermal reactions will be made, including also some comments on IR-photochemistry under collisional conditions.

2. The Radiation Sources

IR-photochemistry in the gas phase has been reported under a variety of experimental conditions ranging from beam [15] to bulk at atmospheric pressure, although most experiments are carried out at low pressures ($< \text{k Pa}$) in bulk [11–17]. The most important characteristic obviously is the nature of the light source. Fig. 1 shows a scheme for the most commonly used source, the CO_2 -laser. This laser provides operation on rotational lines of two vibrational transitions with the asymmetric stretching fun-

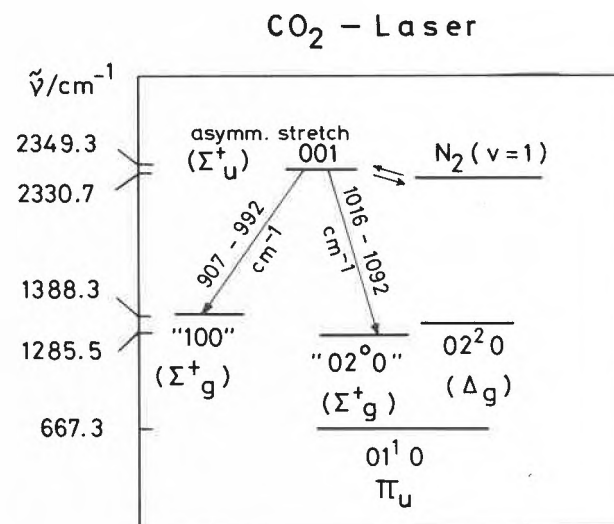


Fig. 1: Level scheme for transitions in the CO_2 -Laser.

* Vortrag «Photochemie mit Infrarotstrahlung» vor der Chemischen Gesellschaft Zürich am 17. Juni 1981

damental as upper state and the Fermi-doublet of the symmetric stretching fundamental and the Σ_g^+ component of the bending overtone as lower states. Using a grating in the laser cavity one has a practical line tunability from about 907 to 992 cm^{-1} and from 1016 to 1092 cm^{-1} , respectively, with a distance of a few cm^{-1} between the lines. The frequency range can be extended using $^{13}\text{CO}_2$. The spectral purity is ordinarily better than 0.1 cm^{-1} , but is rarely measured accurately. The CO_2 -laser is the only IR-laser found also in nature, so far (in the Mars atmosphere [18]).

Typical pulsed, atmospheric CO_2 -lasers used in IR-photochemistry give lasing action during a few hundred ns, extending to a μs or more if nitrogen is added to the lasing gas mixture, due to a near-resonant energy transfer from vibrationally excited N_2 to CO_2 (see Fig. 1). The time dependent intensity $I(t)$ may have a variety of shapes, depending upon the optical set-up. Single transverse and longitudinal mode operation provides a smooth intensity profile [13] as shown in Fig. 2a. Single transverse mode, multi-longitudinal mode operation using unstable resonator optics gives a train of short (ns), intense pulses, due to self-modelocking as shown in Fig. 2b (such pulses are used in our laboratory [16]).

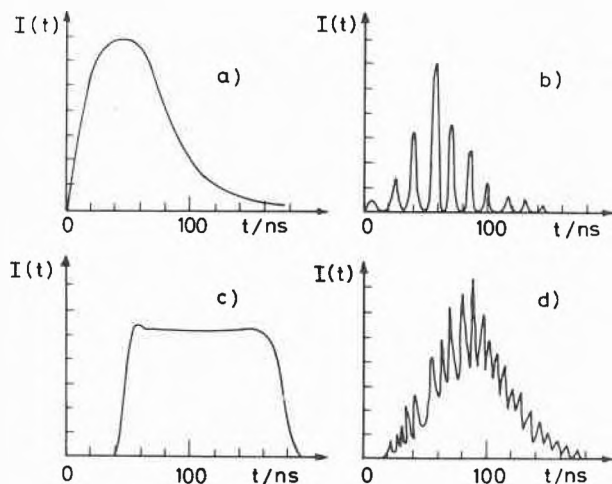


Fig. 2: Time dependent intensity for various CO_2 -Laser pulses (idealized, see text).

Recently it has become possible to create nearly rectangular pulses (Fig. 2c), using electro-optical crystal switching [19]. Only under these conditions is intensity a well defined experimental variable, but these ideal pulses so far suffer from low intensity. Most current work uses multi-longitudinal multi-transverse mode operation giving irregular intensity profiles (Fig. 2d) [12]. Typical peak intensities can range from 1MW to 10GW cm^{-2} . Whereas the pulses in Fig. 2a, c, are, in principle, exactly reproducible, the time dependence shown for the conditions of Fig. 2b, d is not. However, the total energy contained in one laser pulse is reproducible in all cases within a few percent.

In order to define the spatial properties of the radiation one uses the fluence F (or the "radiation dose" [3]):

$$F(x, y, z, t) = \int_0^t I(t') dt' \quad (1)$$

The upper integration limit is usually taken such as to include the total energy in one pulse. It turns out that under certain conditions *fluence* (not intensity) is the most important independent variable in IR-photochemistry (see section 4). In order to obtain well defined conditions for quantitative work, F should be a smooth and well defined function of the coordinates x and y (parallel beam, no z -dependence), as shown schematically for the far field of an unstable resonator in Fig. 3 (see ref. [16] for actual measurements). Unfortunately, most current work uses multimode optics with irregular spatial fluence profiles and large fluctuations on a small scale ("hot spots") although with low resolution the shape may appear to be smooth and even approximately rectangular, if many transverse modes contribute.

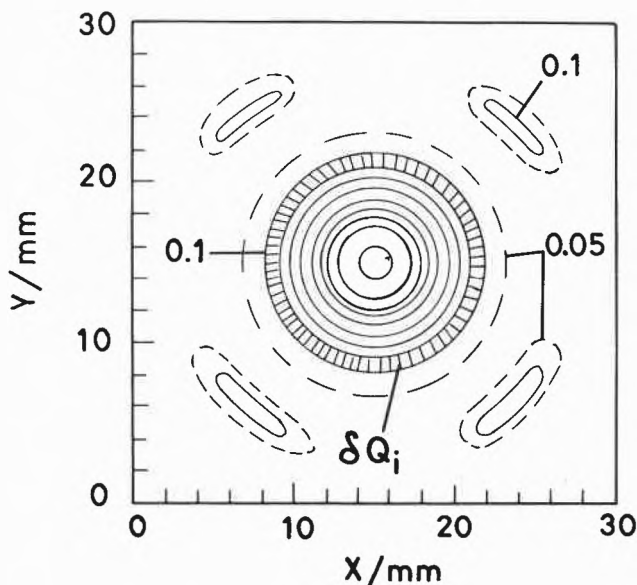


Fig. 3: Fluence distribution in a CO_2 -laser beam with unstable resonator optics [16]. The full lines indicate schematically lines of equal fluence, normalized to the maximum in the center and separated by 0.1 units (dashed lines: 0.05 units).

Line tunable CO_2 -lasers with pulse energies up to 70 J are now commercially available and fairly simple tools (we use a Lumonics TEA 103-2, with a maximum output of 15 J/pulse in our work). They are probably the most convenient light sources at present. There have also been reports with continuously tunable, very high pressure CO_2 -lasers [20] with picosecond [22] and CW-laser excitation [23] and with HF (DF) lasers [21], covering a range from 3800 to 2400 cm^{-1} . There are many further candidates for IR-laser sources in other spectral ranges.

3. Primary Processes in IR-Photochemistry

The number of observed IR-photochemical reactions exceeds already 100. Although this may seem to be a

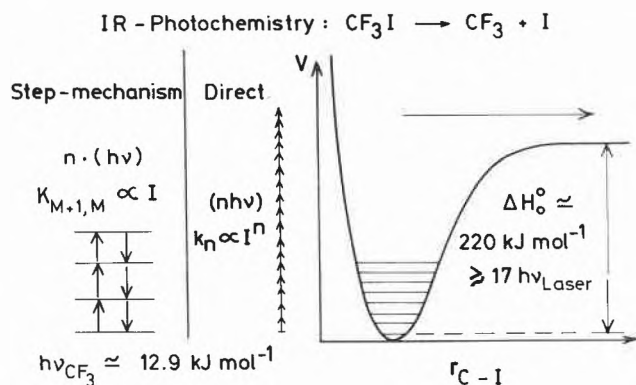


Fig. 4: Scheme for CF_3I IR-laser photolysis (see text).

small number to the chemist, there is good indication that IR-photochemistry is a general phenomenon: All polyatomic molecules (≥ 4 to 5 atoms) can presumably be brought to reaction if irradiated with light of appropriate frequency and sufficient intensity. The energetic situation is illustrated in Fig. 4 for the IR-photolysis



The absorption of more than 17 quanta is required for the C-I bond fission to occur. The frequency which leads to efficient multiphoton excitation corresponds to the CF_3 symmetric stretching mode (A_1), naively speaking "at the other end of the molecule". Two mechanisms, also shown in Fig. 4, are currently popular in discussions of the multiphoton excitation: a direct n -photon transition, giving a nonlinear I^n dependence, and a stepwise process, giving an intensity proportional rate (and combinations of these two). A more detailed theoretical treatment shows that the situation is in fact more complicated [14, 24].

The time dependent Schrödinger equation for molecules moving under the influence of a strong, classical (many photons per mode!) field of frequency ω can be written in the basis of molecular eigenstates or spectroscopic states (amplitude vector \mathbf{b} in basis φ_k):

$$i \dot{\mathbf{b}} = \{ \mathbf{W} + \mathbf{V} \cos \omega t \} \mathbf{b} \quad (2)$$

The point denotes derivation with respect to time. \mathbf{W} is the diagonal matrix of eigenstate frequencies ($W_{kk} = 2\pi E_k/h$), including possibly an imaginary part. \mathbf{V} is the coupling matrix with matrix elements in the dipole approximation being proportional to the transition moment times the square root of the radiation intensity [24]. The solution of this equation is formally given by the time evolution matrix $\mathbf{U}(t)$:

$$\mathbf{b}(t) = \mathbf{U}(t) \mathbf{b}(0) \quad (3)$$

In practice, $\mathbf{U}(t)$ can be computed by series expansion and numerical, stepwise procedures (for example the Magnus expansion) or in a closed, exponential form by

using the quasidegenerate approximation [24]. In the absence of collisions this solves the dynamical problem quite generally, for example also for the time dependent density matrix \mathbf{P} (Liouville-von Neumann equation in the basis φ_k):

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{U}(t) \mathbf{P}(0) \mathbf{U}^+(t) \quad (4)$$

$P_{kk} = \langle b_k b_k^* \rangle$ is the population of the quantum state φ_k at time t . For any time dependent observable \mathbf{Q} one has the Heisenberg equation of motion in the basis φ_k :

$$\dot{\mathbf{Q}}(t) = \mathbf{U}^+(t) \mathbf{Q}(0) \mathbf{U}(t) \quad (5)$$

These equations have been solved for a number of model problems (quantum mechanical trajectories involving of the order of a hundred states) [24–26]. For real molecules difficulties arise because the spectroscopy is not sufficiently well known (molecular energies E_k and transition moments for all states), and because the order of the matrices is much larger than one could ever hope to treat (the number of effectively coupled rovibrational states easily exceeds 10^{20} below the reaction threshold). One could simplify the problem either by using a separable approximation (say, uncoupled harmonic oscillators) or, more realistically, by using statistical approximations. The situation that has emerged from analytical considerations and from numerical solutions of Eq. (4), subject to experimental test, ultimately, is that a statistical-mechanical master equation for coarse grained level populations p_k describes the situation often quite well, if

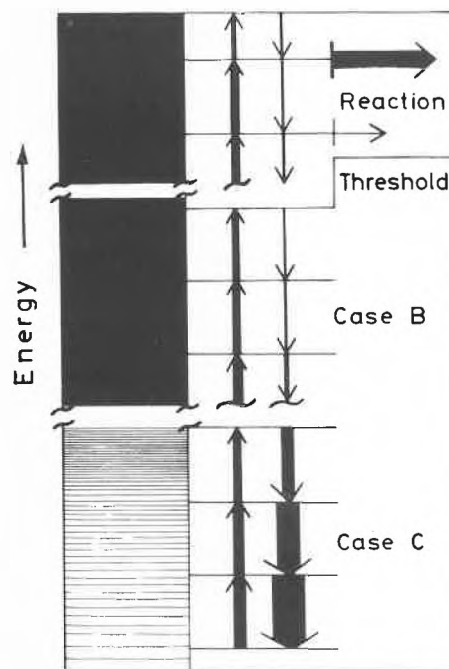


Fig. 5: Stepwise excitation in IR-photochemistry. The widths of the lines indicate semiquantitatively the transition rates (from ref. [26]).

many states at each level of excitation contribute appreciably:

$$\dot{\mathbf{p}} = \mathbf{K} \mathbf{p} \quad (6)$$

The level population is the sum of state populations in an energy band centered at multiples of the laser quantum $\hbar\omega$. Disregarding further complications due to angular momentum etc. [24, 27], Eq. (6) is easily solved, since the number of relevant levels is much less than 100, typically (see fig. 4 and the examples in section 5). Since it turns out that only adjacent levels are coupled by appreciable matrix elements K_{MN} , the primary process of multiphoton excitation can be understood as a series of stepwise "one-photon" transitions, as indicated schematically in Fig. 5 for a typical condition. Several limiting cases (A, B, C, D) depending upon spectroscopic conditions can be derived for the K_{MN} . In order to avoid the misunderstanding that stepwise transitions are necessarily associated with intensity proportional rate coefficients, we summarize the intensity dependencies and qualitative ratios of up and down transitions in table 1, together with qualitative considerations concerning typical validity ranges. Quantitative expressions and a method for combining the quantum mechanical equations for the first excitation steps in small molecules and the master equations for the higher excitation steps have been given in refs. [14, 24]. For complex spectral absorption structures in highly excited molecules more complicated intermediate cases and combinations can arise. The seemingly small nonlinearity in case C can lead to a large nonlinearity in the effective reaction rate [25]. Above the reaction threshold there is competition between optical pumping and reaction as indicated in Fig. 5. The specific reaction rate increases rapidly with the level of excitation, according to the statistical theory of unimolecular reactions [8]. It can be quite low for large polyatomic molecules. Therefore, with intense optical pumping, one can have multiphoton excitation well above the reaction threshold. Noting that the first steps can always be treated using Eqs. (2)–(5), the statistical mechanical treatment of the primary processes in IR-photochemistry briefly discussed here would allow for quantitative calculations and

detailed predictions, if enough were known about the high and low resolution IR-spectra of highly excited molecules. Unfortunately, the spectroscopic questions are largely unsolved. Still, one can use the mechanistic concepts summarized in table 1 and Fig. 5 for qualitative predictions and explanations of experimental effects and also for some quantitative estimates, if one introduces in addition simple model assumptions. In this context one should also compare with other theoretical approaches. We mention here the most popular ones:

a) *Rate equations with Einstein coefficients.* One might assume phenomenologically that a rate equation of the form of Eq. (6) applies with rate constants equal to *Einstein* coefficients for absorption and stimulated emission [28, 29]. The rate coefficients can then also be written in terms of an intensity independent spectroscopic cross section σ at the laser frequency:

$$K_{M+1,M} = \sigma_M \cdot I/h\nu \quad (7a)$$

$$K_{M+1,M}/K_{M,M+1} = \rho_{M+1}/\rho_M \quad (7b)$$

Such a treatment would be qualitatively similar to case B in table 1 and is often used. It would be valid for incoherent, white light [27], which is, however, not applicable.

b) *Classical trajectory calculations.* Instead of the quantum mechanical equations of motion one may solve the classical equations of motion for conjugate coordinates q_i and momenta p_i of the atoms in the molecule:

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i \quad (8a)$$

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \quad (8b)$$

The hamiltonian function includes the potential energy from a hypersurface calculated using the *Born-Oppenheimer* approximation and it also includes the interaction with the classical electromagnetic field [30, 31]. The difficulties arise from the limited validity of classical mechanics [32] and from the fact that Eq. (8) can be accurately solved only for short times (ps-range), whereas experimental times are in the ns to μ s range.

Table 1: Statistical-mechanical limiting cases for coherent optical pumping

	Case A	Case B	Case C	Case D
effective absorption: $K_{M+1,M}$	$\propto I$	$\propto I$	$\propto I$	$\propto \sqrt{I}$
stimulated emission: $K_{M,M+1}$	0	$\propto I$	$\propto \sqrt{I}$	$\propto \sqrt{I}$
detailed balance: $(K_{M+1,M}/K_{M,M+1})^a$	(∞)	> 1	< 1	$= 1$
typical applicability	first one-photon step into region of high ρ	high I high ρ large Γ^b	low I low ρ	ultrahigh I high ρ small Γ^b

a) assuming that the density ρ of effectively coupled states increases with energy (typically $\rho(E) \propto E^{s-1}$, $1 < s < \text{number of internal degrees of freedom}$).

b) Width of absorption structure.

c) *The two-ladder, three-regions model.* In this model one assumes that the first few photons are absorbed just in one separable vibrational mode (ladder one) in a high order ($n = 3$ to 7) multiphoton process with an I^n intensity dependence (region one, low energies) [33,34]. At higher levels of excitation (region two) one assumes rapid intramolecular transfer of vibrational energy from ladder one to ladder two, which consists of a dense "quasi-continuum" of states provided by the other vibrational modes. The optical pumping in this second ladder is assumed to be stepwise, incoherent. In region three at high energies one has finally the possibility of reaction. The difficulties of this model are that a high order multiphoton process by means of direct dipole coupling ($n = \text{odd resonances}$) or by means of the *Goeppert-Mayer* mechanism ($n = \text{even resonances}$) [35] is too inefficient to explain the experimental dissociation rates [High order resonances are, of course, automatically included in Eq. (2)].

There exist furthermore conceptual difficulties related to the separable approximation at low energies and to the assumed "intramolecular vibrational energy transfer".

d) *Reduced density matrix for the pumped mode and the pumping-dumping model.* In this treatment one again assumes approximate separability of one optically active vibrational mode (the "system") from the other degrees of freedom ("the bath"). The interaction of the "system" with the radiation field and with the bath is described by *Bloch*-type equations for the reduced density matrix of the "system" [36]. One has optical "pumping" of the system and "dumping" of the energy into the bath. In estimating the usefulness of such an approach one should not be too impressed by the fairly detailed mathematical elaborations available now., which are largely borrowed from the theory of magnetic resonance in the condensed phase. The approach does not cope well with fairly discrete, perturbed spectra, as they arise in case C, and with situations where the absorption from several vibrational modes (several "systems"?) interferes, a common situation in the IR-spectra of polyatomic molecules.

The analogy to magnetic resonance and nonlinear optics might be helpful for large polyatomic molecules, if two conditions are satisfied: (i) A fairly isolated optically active mode exists. (ii) The coupling with the field is strong compared to the intramolecular coupling with the bath. These couplings can energetically be associated with power broadening and with the vibrational absorption bandwidth in the low resolution spectrum, respectively. In a lifetime picture they are associated with the time between radiative transitions in the pumped mode and with the rate of radiationless transitions out of the pumped mode, the various quantities being qualitatively related through the uncertainty principle. Little is known about homogeneous intramolecular vibrational bandwidths in large polyatomic molecules in the gas phase, although this problem can be attacked by conventional spectroscopic methods [37, 38]. Fig. 6 shows an IR-spec-

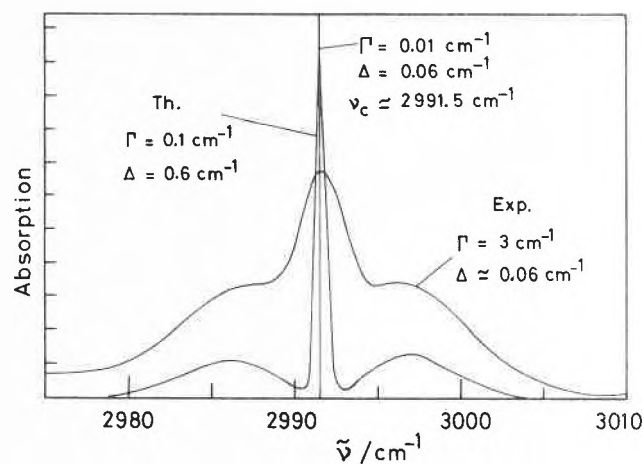


Fig. 6: Spectrum of the C-H fundamental in $(\text{CF}_3)_3\text{CH}$. The sharp line indicates the expected width of the Q-branch of a single vibrational line at the experimental resolution $\Delta = 0.06 \text{ cm}^{-1}$, linewidth $\Gamma = 0.01 \text{ cm}^{-1}$ (collisional). Also shown is a theoretical spectrum at intermediate resolution with P, Q, R structure. The experimental spectrum was taken with the kind help of J. Gast at Bruker, March 1980. It can be fitted by associating with each rotational line a "vibrational width" $\Gamma = 3 \text{ cm}^{-1}$ (see text and ref. [37], also Diplomarbeit H. R. Dübal, Göttingen 1980).

trum of an ideal model system: a parallel transition of an isolated C-H stretching vibration in the heavy symmetric top $(\text{CF}_3)_3\text{C-H}$ [37]. In such a molecule one would expect to see an extremely sharp Q-branch, well separated from P and R-branch absorption. The experimental spectrum has, however, a broad structure, which can be fitted by attributing a Lorentzian of vibrational "width" $\Gamma = 3 \text{ cm}^{-1}$ to each rotational line. If homogeneous, such a width would correspond to a lifetime of 2ps of a local C-H stretching excitation of the system. The "width" arises from many unresolved but still discrete vibrational lines (the density of vibrational states corresponds to more than 10^7 states in a cm^{-1} interval in the relevant energy range). Optical pumping occurs only on a ns timescale in IR-photochemistry (power broadening width $\ll \Gamma$), which would make the system-bath relaxation picture less useful. Intramolecular vibrational relaxation would then not be a relevant primary process on the time scale of IR-photochemistry.

Some of the experimental width may correspond to inhomogeneous structure. A complete discussion cannot be given here, but temperature dependent studies indicate for the example of $(\text{CF}_3)_3\text{C-H}$ [37] that the homogeneous width is an appreciable fraction of 3 cm^{-1} . Unambiguous interpretations are possible if the vibrational fine structure can be resolved, as in the case of CF_3H , where one arrives at similar conclusions concerning the strengths of couplings [38], but where the system-bath picture would be obviously inappropriate anyway. A resolution of the fine structure for $(\text{CF}_3)_3\text{C-H}$ will be a formidable task. Another test for the homogeneous structure would be possible by means of hole burning

somewhat similar to experiments in matrix [39], although we stress the differences in the gas and in the condensed phase.

e) The two ensembles model. It has been suggested [40] that the pumped molecules can be divided into two ensembles: One being reactive and pumped according to Eq. (7), one nonreactive and not pumped at all. The fraction in each set is made intensity dependent through a somewhat vague concept of power broadening or through multiphoton resonances. It is obvious that the different molecules in a thermal ensemble may react generally (but not always!) at different rates in IR-photochemistry [27]. The separation into just two ensembles has been helpful in rationalizing some collisional effects, but it is not quite realistic and has not been useful for predictive purposes.

4. Quantitative Kinetic Concepts and Experimental Rate Constants

Which parameters characterize best the rate of an IR-photochemical reaction? In answering such a question one has also to account for the experimental boundary conditions in order to obtain *molecular* parameters and not parameters of the experimental arrangement or of the laser used. In analogy to ordinary chemical reactions one

$$k(F, I, t) = - \frac{d \ln [c(F, I, t)/c(0)]}{dt} \quad (9)$$

can define a rate coefficient $k(F, I, t)$ as in Eq. (9), c is the reactant concentration remaining after irradiation with intensity I during a time t and with fluence F (concentration $c[0]$ before irradiation). Considering first irradiation under ideal conditions with constant I , one can write the remaining dependence upon time from the solution of Eq. (6) [26, 27]:

$$F_R^{(*)} = c^{(*)}(t)/c(0) = \sum_K \Phi_K^{(*)} \exp(\lambda_K t) \quad (10a)$$

$$k^{(*)}(t) = - \left[\sum_K \Phi_K^{(*)} \lambda_K \exp(\lambda_K t) \right] \left[\sum_K \Phi_K^{(*)} \exp(\lambda_K t) \right]^{-1} \quad (10b)$$

Eq. (10) is valid for starred and unstarred quantities. The starred quantities F_R^* , $k^*(t)$ include the reaction of molecules above threshold after the end of irradiation (cf. Fig. 5). The parameters λ_K (always negative) and $\Phi_K^{(*)}$ depend upon the intensity but not upon time or fluence. The long time limit of Eq. (10) provides the steady state rate coefficient:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left(- \frac{d \ln F_R^{(*)}}{dt} \right) = k(st) = k^*(st) = - \lambda_1 \quad (11)$$

The steady state rate coefficient is formally identical to the ordinary rate constant in thermal reactions, which proceed usually at steady state. Eq. (11) is the basis for evaluating $k(st)$ from experiments without time resolved

concentration measurements, just by changing the irradiation time (or fluence, see below) [41].

In IR-photochemistry it is necessary to include several terms in the expansion, Eq. (10), in order to describe the initial phase of the reaction: One has a pronounced delay or incubation phenomenon. Another, approximate description with just two parameters is possible using the activation equation [42]:

$$k(t) = k(st) \exp[-(\Theta/t)^2] \quad (12)$$

This equation illustrates nicely, how the steady state rate coefficient is approached with time, delayed by an activation time Θ , characterizing the time, which is about necessary to activate the molecules from their initial low temperature distribution to high levels of excitation (see Fig. 5).

The *time* dependence during irradiation with constant intensity has to be supplemented by the *intensity* dependence of the rate coefficient at steady state (no more time dependence). This may be written formally (with n not being strictly a constant) as:

$$k(st) = cI^n \quad (13)$$

One can thus define three régimes of IR-photochemistry: (i) nonlinear with $n > 1$ being a strong function of I . This applies in case C, at low intensities, typically. With M steps satisfying case C (table 1) one finds, indeed, approximately [25]

$$k(st) = cI^{(M+1)/2} \quad (14)$$

A nonlinear law would also apply with a rate determining, coherent n -photon process. (ii) Linear with $n \approx 1$, defining an intensity independent coefficient $k_I(st)$, typically valid at intermediate intensities:

$$k_I(st) = k(st)/I \quad (14)$$

(iii) Nonlinear with $n < 1$, at very high intensities, possibly.

In the linear régime of IR-photochemistry, fluence is the relevant experimental irradiation parameter. This is seen by rewriting Eq. (6) approximately with an intensity independent matrix K_I [27]:

$$\dot{p} \approx K_I \cdot I(t) p \quad (15a)$$

$$p(t) = \exp \left[K_I \int_0^t I(t') dt' \right] p(0) \quad (15b)$$

In Eq. (15b) the fluence F from Eq. (1) emerges as the independent variable. Deviations from this fluence scaling arise from some steps obeying case C or case D instead of case B with $K_{M,N} \propto I$, from the fact that the diagonal of K contains the specific rate constants k_M , which are not proportional to I , and from collisions. In practically all current experiments intensity is not quantitatively controlled, whereas fluence is (at best). For the evaluation of experiments we shall therefore now restrict our attention

to situations with fluence scaling and refer to refs. 24 to 27 for a more detailed general treatment.

Even if fluence scaling applies, one has to take into account the spatial variations in F (Fig. 3). This can be done by defining an *apparent* experimental product yield in an arbitrary, apparent irradiated volume V_I :

$$P_{app} = f \cdot (V_c/V_I) \quad (16a)$$

$$c_m = c_0 (1 - f)^m \quad (16b)$$

The c_m are the bulk reactant concentrations remaining after irradiation with m laser pulses in the cell volume V_c (f = fraction decomposed). The volume V_I is, for instance, defined by the cross section Q_B at which the parallel, unfocussed beam has $1/e$ of its maximum fluence F_{max} . One can fit now the measured points P_{app} with a theoretical yield function $g(x)$:

$$P_{app} = \sum_i \frac{\delta Q_i}{Q_B} [1 - g(c_i F_{max})] \quad (17)$$

The δQ_i in the sum, indicated in Fig. 3, must be chosen to be sufficiently small that the actual fluence in this surface element can be taken to be constant, equal to $c_i F_{max}$. The set of constants $\delta Q_i/Q_B$ and c_i has to be determined experimentally once for a given optical set-up. For $g(F)$ we can take the expansion in Eq. (10) with a few terms, or alternatively the fluence scaled result from the two parameter Eq. (12) [42]:

$$g(F) = F_R^* = \exp \left\{ \frac{1}{2} k_I(st) \varphi \left[2\sqrt{\pi} + \sum_{n=0} \frac{(-1)^n}{n! (n-1/2)} \left(\frac{\varphi}{F} \right)^{2n-1} \right] \right\} \quad (18)$$

The final result of the experiment would then be $k_I(st)$ and the activation fluence φ , only $k_I(st)$ being taken as physically significant [16]. The same parameter $k_I(st)$ is also obtained if the quite different Eq. (10) is used in the evaluation.

Fig. 7 illustrates with a model calculation how this procedure works in the IR-photolysis of CF_3I . The experimental results reported in ref. 16 are very similar, indeed, but would not allow us to compare with the "exact" values (here the exact computational result). The line is a least squares fit to the "experimentally" scattered points P_{app} (crosses) using two terms of Eq. (10). It approximates also the "exact" apparent yield in Fig. 7a (points). In Fig. 7b one finds that the two term expansion (dashed line) again approximates well the real fluence dependence of $-\ln F_R^*$, including the initial curvature. The result in Fig. 7b would be obtained for irradiation with uniform fluence F and is the physically significant result. The final slope $k_I(st)$ is even well approximated with a one term, steady state approximation in Eq. (10), giving the straight line 1(st). The reaction is delayed, as required by the multi-step mechanism, since otherwise one would have a straight line through the origin from an ordinary exponential decay law. A quantitative evaluation of data

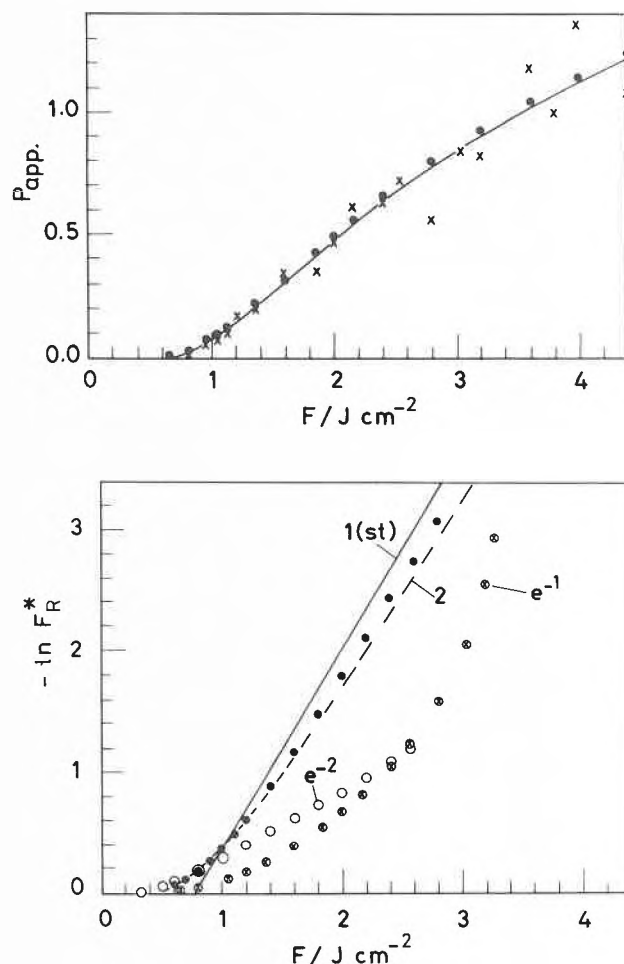


Fig. 7: Theoretical simulation of the procedure for obtaining $k(st)$ for CF_3I -photolysis (see ref. [16] for a detailed discussion and experimental results).

a) Apparent yield, points are exact, crosses with scatter added from a random number table. Line is a nonlinear least squares fit to the crosses.

b) True yield function in terms of $-\ln F_R^*$ (see text for detailed explanation).

providing absolute rate coefficients has only recently been carried out [16, 17]. That it is necessary is shown by two often used approximations, taking $P_{app} \approx 1 - g(F)$ i. e. *one* term of the sum in Eq. (17). The formally constant fluence F and the corresponding V_I are calculated either by dividing the total pulse energy by the beam cross section defined by the e^{-1} criterion (line at which $F_{real} = e^{-1} F_{max}$ giving a nominal fluence $F = F_{max}$ for a Gaussian) or by the corresponding e^{-2} criterion (giving $F = F_{max}/2$ for a Gaussian). Neither of these assumptions gives a quite adequate description. The situation is more favourable with irradiation from multimode lasers and flatter fluence profiles, but then "hot" and "cold" areas may arise in the fine structure, preventing quantitative evaluation.

The values of $k_I(st)$ derived by the above quantitative method are a useful measure of the rate of an IR-photochemical reaction and they do not depend sensitively upon laser properties ($I(t)$), provided that one can show

that the linear régime applies (for instance using pulses of different duration with the same fluence). The method works even, if substantial amounts of inert gas are present [16]. Before summarizing some experimental results, one may ask, how the rate coefficients depend upon molecular properties [26,42]. A general expression including the most important parameters is given in Eq. (19):

$$k(\text{st}) = F [I^a, G, s, g, \nu, \nu_1, E_T, E_Z, f(\nu', \nu'', \Delta\nu), T] \quad (19)$$

The intensity dependence may be nonlinear. The integrated band strength of the pumped vibration is.

$$G = \int_{\text{band}} \sigma(\nu) d \ln \nu \quad (20)$$

Further parameters are the number of effectively coupled internal degrees of freedom, s (and their frequencies), the order of a molecular symmetry group, g , the frequency of the pumped vibration ν_1 and the laser frequency ν , the threshold energy E_T , the total molecular zero point energy E_Z and finally the absorption bandshape $f(\nu', \nu'', \Delta\nu)$ as a function of initial energy $h\nu''$, final energy $h\nu' = h\nu'' + h\nu$, and bandwidth $\Delta\nu$. There is furthermore a secondary influence of the initial temperature T [27, 46]. It is obvious that of all parameters the bandshape is the least well known, particularly so at high levels of excitation [37]. This current lack of spectroscopic knowledge prevents an accurate a priori prediction of rate coefficients. Nevertheless, one can try simple parametrizations and arrives at the following expression for the *linear régime* of IR-photochemistry [42] (see also [43]):

$$k(\text{st}) = xIG \Delta\nu^{-1} s^a \nu_1^b (E_T + E_Z)^{-c} \quad (21)$$

This expression should give a *low estimate* for $k(\text{st})$ with optimum pumping into the strongest (or any well separated) vibrational band, if one sets $\Delta\nu \approx \nu_1$, $b < 2$, $0 < a < 1$, and $2 < c < 3$, with a constant x (unam-

biguous values for the parameters are obtained from a solution of Eq. (6) [27]). The spirit of this expression, which has first been given in terms of a few rules, is to provide a priori, without fits to experiments, some general phenomenology of the rates in IR-photochemistry. Comparison with experiment should help to show, to what extent detailed spectroscopic features contained in $f(\nu', \nu'', \Delta\nu)$ are in fact important or whether they are partly averaged out by the complex multistep excitation process.

Table 2 summarizes the pertinent data on some IR-photochemical reactions, including also some results from the literature, where, however, accurate fluence control was not possible and therefore the $k(\text{st})$ must be considered as preliminary (see also [44]). For the reaction



the pumping of two different vibrational bands has been possible, providing a direct check upon the influence of G [17]. SF_6 decomposition is the only case, where the theoretical *low estimate* is higher than the experimental result, which, however, must be considered with caution, in spite of the many investigations available for this reaction. A classical trajectory calculation for SF_6 also predicts a larger rate coefficient [31]. Concerning the general order of magnitude agreement between the theoretical estimate and experiment it must be noted that many simple models (harmonic oscillator model, direct multiphoton model, constant coupling model [45] etc.) would predict rates by orders of magnitude different from experiment. In fact, apart from the classical trajectory calculation [31], none of the other approaches discussed in section 3 has been used, so far, for any a priori prediction of rates. It seems, that the crude Eq. (21) is not unreasonable, although much remains to be done in the comparison of quantitative experimental and theoretical data. Also the treatment of the nonlinear régime is more complicated [25,26].

Table 2: Rate constants for IR-Photochemistry (near optimum frequency $\bar{\nu}$)

Reaction	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	HS	E_T/cm^{-1}	HS	Ref.	
$\text{CF}_3\text{I} \rightarrow \text{CF}_3 + \text{I}$	1075	9.0	18 700.	6.2	(5.61) ^{b)}	[16]
$\text{C}_2\text{F}_4\text{S}_2 \rightarrow 2\text{CF}_2\text{S}$	1076	11.5	16 000.	6.5	(6.13) ^{b)}	[17]
$\text{C}_2\text{F}_4\text{S}_2 \rightarrow 2\text{CF}_2\text{S}$	955	1.52	16 000.	5.9	(5.26) ^{b)}	[17]
approximate values: $\text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_5 + \text{F}$	(944)	20.7	31 500.	ca. 5.3	(5.6) ^{b)}	[11, 15, 27, 46]
		classical trajectories:		5.6		[31]
$\text{CF}_2\text{HCl} \rightarrow \text{CF}_2 + \text{HCl}$	1090	7.2	19 600	ca. 5.6	(5.3) ^{b)}	[44]
$\text{UO}_2(\text{HFACAC})_2 \cdot \text{THF}$ \rightarrow (elim. of THF)	956	—	(12 000?)	ca. 7.2	(—)	[23]

a) The unit implies that for CF_3I at 100 MWcm^{-2} (typical) one has $k(\text{st}) = 1.6 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, for example.

b) Low estimate from Eq. (21).

5. Thermal Reactions, IR-Photochemistry, and Collisional Effects

Both in thermal reactions and in IR-photochemistry the primary activation step involves vibrational and rotational excitation in the electronic ground state, quite in contrast to UV-VIS-photochemistry, involving excited states. This has some simple general consequences, of which we may quote a few examples. Product and product state distributions in thermal and IR-photochemical reactions reflect the dominant contribution from the electronic ground state. For instance CF_3I thermolysis and IR-photolysis give mainly ground state I ($^2P_{3/2}$) atoms (no $^2P_{1/2}$ atoms have been detected, so far, although they are expected in small amounts). In contrast to this, UV-photolysis of CF_3I is known to yield a large excess of excited I ($^2P_{1/2}$), the basis for the iodine atom laser. Another, fairly general consequence, which has not been subjected to systematic experimental test, concerns the electronic symmetry correlation rules for chemical reactions. To the extent that the *Woodward-Hoffmann* rules are applicable at all [47], one common set of predictions is obtained for both thermal and IR-Photochemical reactions, whereas the ordinary UV-VIS photochemistry obviously is different. While these examples stress the similarity between IR-photochemistry and thermal reactions, an important but obvious difference is due to the highly selective monochromatic IR-pumping. We discuss here some further, less obvious points.

a) *The dependence of rate constants upon threshold energy and temperature.* Consider the temperature dependence of the thermal rate constants of a unimolecular reaction in the high pressure limit:

$$k_{\infty}(T) = A(T) \exp(-E_A/RT) \quad (22)$$

The phenomenological Arrhenius law [48] may be supplemented by the transition state expression [49], which gives a useful, possibly predictive relationship to molecular parameters contained in the partition functions Q and threshold energies E_T (compare Eqs. [19] and [21]):

$$k_{\infty}(T) = \frac{kT}{h} \frac{Q^{\ddagger}(T)}{Q(T)} \exp(-E_T/RT) \quad (23)$$

In both equations the strong, exponential dependence of k upon the threshold energy and upon the temperature T is visible ($E_T/E_A \approx 1$ for $E_T/RT \gg 1$). In contrast to this the rate constant in IR-photochemistry depends upon the threshold energy only weakly, with a negative power of 2 to 3 [see Eq. (21)], temperature being absent from the simple rate expression (the dependence upon *initial* temperature in Eq. [19] is a secondary effect). One may ask, at which temperatures in thermal reactions one has rate constants which are comparable to the IR-photochemical ones [50]. Let us take a typical value for CF_3I at 100 MW cm^{-2} from table 2, giving $k = 1.6 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. A transition state model for CF_3I decomposition discussed in [42] (but including rotation) gives for the range 1500 K < T < 1900 K (high pressure limit):

$$k_{\infty}(T) = 1.4 \cdot 10^{15} \exp(-207.8 \text{ kJ mol}^{-1}/RT)$$

hence, a comparable rate constant at about 1560 K (excluding rotations one has a somewhat higher T). However, this figure is quite misleading, because the high pressure limit will not be obtainable at this temperature, in practice. At low pressures of a weak collider (Ar) in the kPa-range one estimates $k(T) = 4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ at $T > 16000 \text{ K}$ (see below, pressure proportional and somewhat hypothetical because other processes become important at such high T). Qualitatively speaking, the IR-photochemical rate and the thermal rate at low pressures and high temperatures are kinetically determined, whereas the hypothetical rate at high pressures, Eq. (23), is thermodynamically controlled. Unfortunately, there are some quite misleading discussions of the role of temperature in the literature of IR-photochemistry.

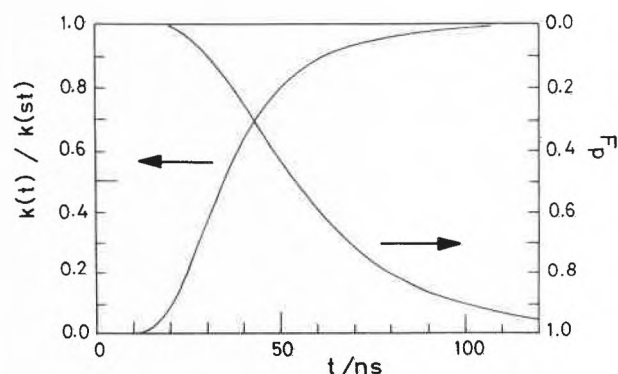


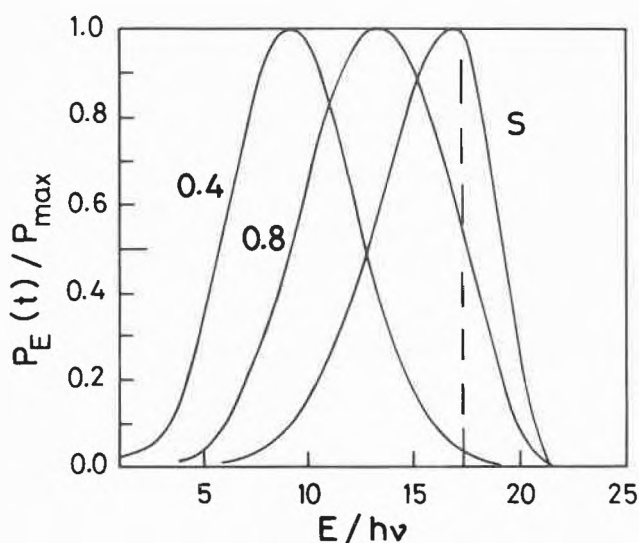
Fig. 8: Time dependence of the rate constant for CF_3I -thermolysis at 16200 K and low pressures of a weak collider gas (calculated, see text and ref. 26 for similar results on IR-photolysis, $F_p = 1 - F_R$ is the product formation).

b) *The dependence of rate constants upon time.* We have discussed in section 4 the pronounced dependence of the rate coefficient in IR-photochemistry upon time. Thermal reactions, on the other hand, proceed ordinarily with a rate "constant", at steady state. However, at high temperatures and low pressures the time dependence is important also for the rate coefficient in thermal reactions. This is shown for a low pressure, weak collider, stepladder model of thermal CF_3I -decomposition at $T > 16000 \text{ K}$. There is a pronounced delay before the reaction starts, similar to the IR-photochemical reactions [26]. In fact, IR-photochemistry sometimes can be considered as an extreme thermal reaction ($T \rightarrow \infty$), with strict stepladder activation, since the limiting distribution law is "Boltzmann without $\exp(-E/kT)$ " [24]. In thermal reactions such extreme conditions are not usually realized, but some investigations of incubation phenomena exist (see the review [51] and the theory of Dove and Troe [52]).

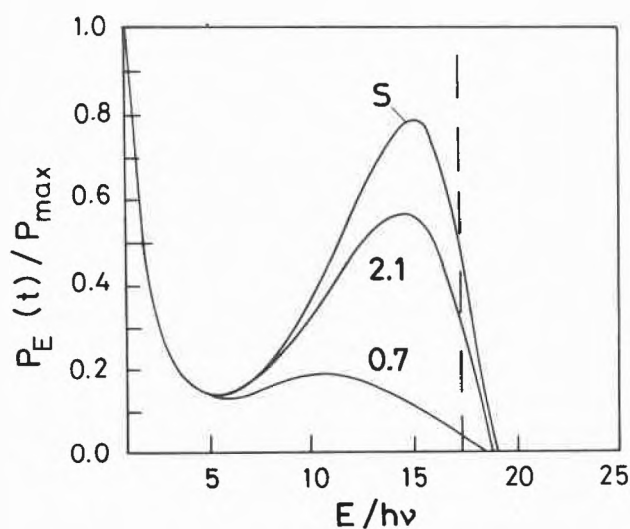
c) *Level populations.* A more detailed observable than the rate coefficient is the level population, i.e. the relative number of molecules at the different excitation steps in

IR-photochemistry. No quantitative measurement and few semi-quantitative attempts are available [53]. However, approximate theoretical calculations can help the understanding of the nature of molecular distribution functions. Fig. 9 summarizes the results of such calculations for a simple model of CF_3I decomposition, disregarding rotation (the same model is used for IR-photochemistry and the thermal reaction, for consistency). Fig. 9a shows the fluence dependent populations in the linear régime of IR-photochemistry. The steady state distribution (S) above threshold will depend slightly upon intensity. Fig. 9b shows the populations for a

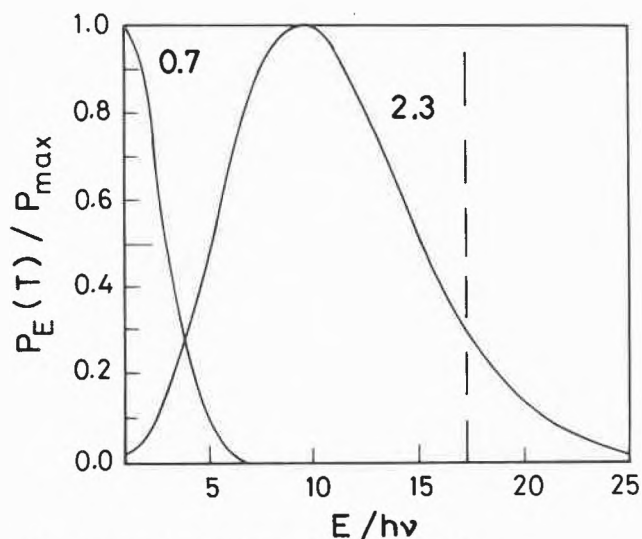
Fig. 9: Level populations in IR-photochemistry and in thermal reactions of CF_3I (model). All distributions are individually normalized to their maximum values. The energy scale is in multiples of a CO_2 -laser quantum. The dashed line indicates the threshold energy E_T



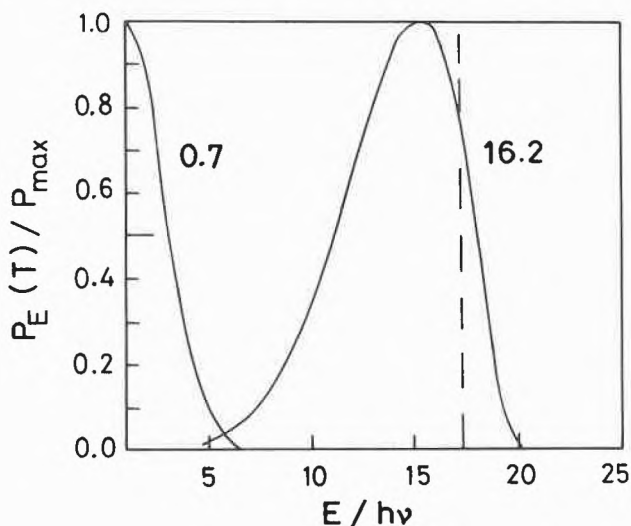
a) Distribution after irradiation with 0.4 and 0.8 Jcm^{-2} and at steady state (S), linear régime (high intensity, case B)



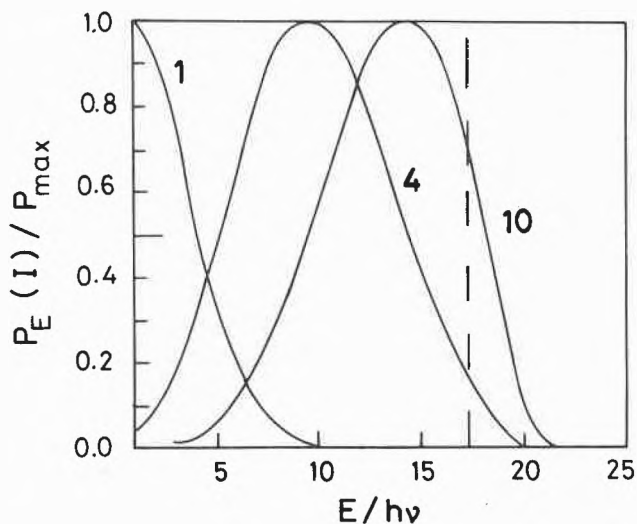
b) Nonlinear régime, 0.7 and 2.1 Jcm^{-2} (low intensity, case C)



c) Boltzmann distributions at 700 and 2300 K



d) Steady state distributions under low pressure heating with a weak collider (700 and 16200 K)



e) Steady state distributions under collisional conditions with IR-laser pumping of different relative intensity as indicated by the numbers

nonlinear situation (case C and case B, see Fig. 5). One obtains bimodal distributions which quickly reach steady state at low levels of excitation, but more slowly at high excitation (larger F needed compared to 9a). The steady state distribution at low energies is strongly intensity dependent [26]. The thermal Boltzmann distributions (high pressure limit) in Fig. 9c are visibly different from either IR-photochemical distribution. Fig. 9d shows low pressure limit thermal distributions, which are Boltzmann at 700 K, but completely kinetically determined and far from Boltzmann at 16200 K. Fig. 9e finally shows steady state level populations under conditions where IR-laser pumping and collisions with a cold inert bath gas compete.

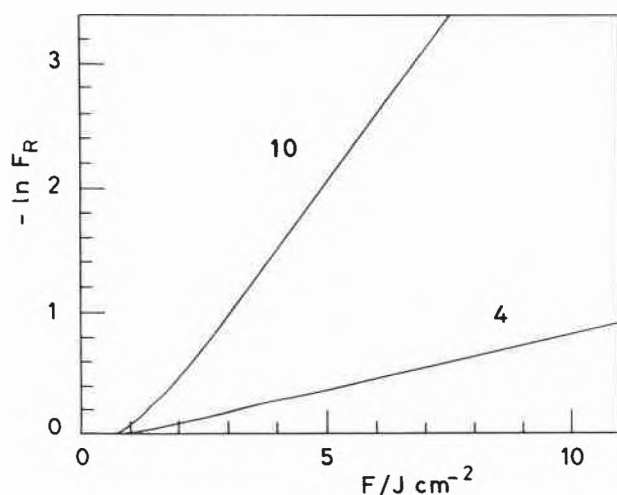


Fig. 10: Yield function in terms of $-\ln F_R$ as a function of fluence under collisional conditions (kPa range of an excess of inert gas at 300 K) with two different laser intensities (indicated in relative units by the numbers).

d) *Rate constants for IR-photochemistry with collisional cooling.* If collisions with an excess of cold inert gas compete effectively with IR-laser pumping, fluence scaling does not apply. Two experimental situations can arise. (i) Fluence is changed parallel with intensity (constant pulse duration). Then an evaluation as discussed in section 4 gives apparent limiting slopes $-\ln F_R/dF$, close to the *collisionless* value of $k_I(st)$ [16]. (ii) Fluence is changed at constant intensity through pulse duration [19]. In this case one obtains from the evaluation directly the steady state rate coefficient for the collisional case, as illustrated with a model calculation in Fig. 10. The linearity compared to Fig. 7b indicates the early approach to steady state under collisional conditions. The rate coefficient changes considerably with fairly small changes in inert gas pressure. There are no quantitative experiments of this kind available, yet, but some aspects of both collisional enhancement in the nonlinear régime [54, 26] and collisional quenching have been discussed [16, 55–57].

6. Experimental Effects and Theoretical Models

We have put more stress than is usual in this field upon a quantitative understanding of the primary processes in IR-photochemistry. We conclude by summarizing in table 3 our current understanding, using various theoretical approaches for predicting experimental effects qualitatively and quantitatively. The table is largely self-explanatory. The theories a) to d) are as labeled in section 3, e) is omitted from the discussion as are all purely descriptive models. The theory u) is the unified master equation including nonlinearity and combination with the Schrödinger equation. The major experimental facts in IR-photochemistry are mentioned in table 3.

Table 3: Experimental effects and theoretical models

Theory (Section 3)	Effect Isotope sep.	Qualitative intensity dep. $k \propto I^n$			Branching ratios	Static fields	Quantitative $k(st)$
		$n = 1$	$n < 1$	$n > 1$			
a)	+	+	(-)*	-	(+)	-	-
b)	+	+	?	?	(+)	?	(+)
c)	+ +	+	-	+	?	-	-
d)	+ +	+	-	+	?	-	-
u)	+ +	+	+	+	+	+	+
Experiment available?	+	+	?	+	+	+	

a) is the Einstein coefficient rate equation model

b) classical trajectory calculations

c) two-ladder, three-regions model

d) pumping dumping model

u) unified master equation

see section 3 for detailed explanations

*) small effect from intensity fall-off [24]

a) *Isotope separation.* This is predicted by all theories. Some however, predict in addition to the linear mechanism, which corresponds just to the different linear absorption cross sections of isotopomers, a second non-linear mechanism (+ +). Many experiments have been reviewed [4 – 8].

b) *Intensity dependence.* The intensity dependence of the rate coefficient in IR-photochemistry has never been measured quantitatively. Qualitative, conclusive evidence has been obtained by measuring product yields with laser pulses of different average intensity but the same fluence [11, 13, 25, 44]. If $n = 1$, the same yield is obtained, if $n < 1$, less yield would be obtained, but no experiments have shown this effect, so far, if $n > 1$, a greater yield is obtained [11, 13, 19]. The question mark in the case of classical trajectories (and in other cases in table 3) indicates that no calculations are available concerning this point and that the outcome of such calculations is not obvious, since $n > 1$ results at least partly from a quantum effect.

c) *Branching ratios.* Many molecular beam experiments on branching ratios in physical channels (product translational energy distributions) and chemical channels are now available [15]. Claims concerning "mode specific" pumping being reflected by unpredicted branching ratios have never been substantiated (see the reviews [8], [11], [15]).

d) *Yield enhancement by static fields.* Van den Bergh and coworkers have established an interesting enhancement of the IR-multiphoton dissociation of CF_2HCl by strong, static electric and magnetic fields [58]. This enhancement can be understood in a straightforward way only by one of the available theories [26, 59].

e) *The quantitative results for $k(st)$* discussed in section 4 provide the most stringent test on theories. Classical trajectory calculations will only provide good predictions, if the initial excitation in the highly quantized low energy region of polyatomic molecules is not rate determining. To what extent the simplifications of the general theory u) discussed in section 4 will lead to correct predictions in the long run remains to be tested.

An important effect missing in table 3 is the detailed frequency dependence of the IR-photochemical rates. This is partly due to the lack of experiments with continuously tunable lasers, and partly due to our lack of knowledge about IR-spectra of highly excited molecules. Qualitatively, the frequency dependence of photochemical rates observed with line tunable lasers is easily understood within any theoretical framework, similar to the isotope selectivity, which is just one manifestation of the frequency dependence. It is ironical that isotope separation, which may become an important practical application of IR-photochemistry, is the least discriminative

process in terms of a fundamental understanding. From table 3 it should be clear that future work is to be directed towards quantitative results, experimentally and theoretically. A *quantitative* understanding of the primary rate processes in IR-photochemistry will finally not be just of academic interest but will also provide the basis for any large scale technical application that may become feasible. Thus, it is meaningful "to translate the laws of the ever changing forms of the phenomena into the clearest possible formulae" [60].

Acknowledgement

It is a particular pleasure to give thanks to *H. R. Dübal*, *G. Seyfang* and *E. Sutcliffe*, who contributed hard work to the results surveyed here. Our work was generously supported by J. Troe, by the Fonds der chemischen Industrie, and by the DFG (Sonderforschungsbereich 93, Photochemie mit Lasern).

References

- 1 *N. R. Isenor* and *M. C. Richardson*: Appl. Phys. Lett. 18 (1971) 225.
- 2 *M. C. Bordé*, *A. Henry*, and *M. L. Henry*: C. R. Acad. Sci. Paris 263 B (1966) 619; the early observations were probably due to collisional heating.
- 3 *E. Grundwald*, *D. F. Dever*, and *P. M. Keehn*: Megawatt Infrared Laser Chemistry, John Wiley, New York 1978.
- 4 *R. N. Zare*: Scientific American 236 (1977) 86.
- 5 *V. S. Letokhov* and *C. B. Moore*: Sov. J. Quant. Electron. 6 (1976) 129, 259.
- 6 *J. L. Lyman*, *R. J. Jensen*, *J. Rink*, *G. P. Robinson*, and *D. S. Rockwood*: Appl. Phys. 27 (1975) 87.
- 7 *R. V. Ambartsumyan*, *Y. A. Gorokhov*, *V. S. Letokhov*, and *G. N. Makarov*: JETP Lett. 21 (1975) 171.
- 8 *M. Quack* and *J. Troe*: Int. Rev. Phys. Chem. 1 (1981) 97.
- 9 *D. M. Golden*, *M. J. Rossi*, *A. C. Baldwin*, and *J. R. Barker*: Acc. Chem. Res. 14 (1981) 56.
- 10 *M. L. Lesiecki*, *G. R. Smith*, *J. A. Stewart* and *W. A. Guillery*: Chem. Phys. 46 (1980) 321; *H. Stafast*, *J. Opitz*, and *J. R. Huber*: Chem. Phys. 56 (1981) 63.
- 11 *M. N. R. Ashfold* and *G. Hancock* in "Gas Kinetics and Energy Transfer" Vol. 4., R. J. Donovan and P. G. Ashmore eds., Chem. Soc. London 1981.
- 12 *R. Duperrex* and *H. van den Bergh*: J. Chem. Phys. 71 (1979) 3613.
- 13 *D. S. King*, and *J. C. Stephenson*: Chem. Phys. Lett. 66 (1979) 33.
- 14 *M. Quack*: Adv. Chem. Phys. 50 (1981) in press.
- 15 *P. A. Schulz*, *A. S. Sudbo*, *D. J. Krajnovitch*, *H. S. Kwok*, *Y. R. Shen* and *Y. T. Lee*: Ann. Rev. Phys. Chem. 30, 379.
- 16 *M. Quack* and *G. Seyfang*: J. Chem. Phys. 76 (1982) in press.
- 17 *M. Quack* and *G. Seyfang*: Chem. Phys. Lett. 84 (1981), in press.
- 18 *M. J. Mumma*, *D. Bühl*, *G. Chin*, *D. Deming*, *F. Espenak*, and *T. Kostink*: Science 212 (1981) 45.
- 19 *M. N. R. Ashfold*, *C. G. Atkins*, and *G. Hancock*: Chem. Phys. Lett. 80 (1981) 1.
- 20 *S. S. Alimpiev*, *N. V. Karlov*, *S. M. Nikiforov*, *A. M. Prokhorov*, *B. G. Sartakov*, *E. M. Khkhlov*, and *A. L. Shtarkov*: Opt. Commun. 31 (1979) 309.
- 21 *Hai-Lung Dai*, *A. H. Kung*, and *C. B. Moore*: J. Chem. Phys. 73 (1980) 6124.
- 22 *H. S. Kwok*, *E. Yablonovitch*, and *N. Bloembergen*: Phys. Rev. A23 (1981) 3094.

- 23 *A. Kaldor, R. B. Hall, D. M. Cox, J. A. Horsley, P. Rabino-
vitch, G. M. Kramer:* J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 4465.
- 24 *M. Quack:* J. Chem. Phys. 69 (1978) 1282.
- 25 *M. Quack:* Chem. Phys. Lett. 65 (1979) 140.
- 26 *M. Quack:* Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 85 (1981) 318.
- 27 *M. Quack:* Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 83 (1979) 757.
- 28 *E. R. Grant, P. A. Schulz, A. S. Sudbo, Y. R. Shen, and Y. T. Lee:* Phys. Rev. Lett. 40 (1978) 115.
- 29 *J. L. Lyman:* J. Chem. Phys. 67 (1977) 1868.
- 30 *R. B. Walker and R. K. Preston:* J. Chem. Phys. 67 (1977) 2017;
D. W. Noid, M. L. Koszykowski, R. A. Marcus and J. D. McDonald: Chem. Phys. Lett. 51 (1977) 540.
- 31 *D. Poppe:* J. Chem. Phys. 74 (1981) 5326.
- 32 *W. H. Miller:* Adv. Chem. Phys. 25 (1974) 69.
- 33 *N. Bloembergen and E. Yablonovitch,* In "Laser Spectroscopy" (Ed. Hall and Carlsten), Vol. III, p. 86, Springer Verlag (1977).
- 34 *S. Mukamel and J. Jortner:* J. Chem. Phys. 65 (1976) 5204.
- 35 *M. Göppert-Mayer:* Ann. der Physik, 5. Folge 9 (1931) 273.
- 36 *D. P. Hodgkinson and J. S. Briggs:* J. Phys. B 10 (1977) 2583;
H. Friedmann In "Laser Induced Processes in Molecules" (ed. K. L. Kompa and S. D. Smith) p. 149, Springer, Berlin (1979);
J. Stone and M. F. Goodman: Phys. Rev. A 18 (1978) 2618.
- 37 *H. R. Dübal and M. Quack:* Chem. Phys. Lett. 72 (1980) 342; and to be published.
- 38 *H. R. Dübal and M. Quack:* Chem. Phys. Lett. 80 (1981) 439.
- 39 *M. Dubs and Hs. H. Günthard:* J. Mol. Struct. 60 (1980) 311.
- 40 *V. N. Bagratashvili, V. S. Doljikov, V. S. Letokhov, and E. A. Ryabov:* In "Laser Induced Processes in Molecules" (K. L. Kompa and S. D. Smith eds.) p. 179 Springer, Berlin 1979.
- 41 *M. Quack:* J. Chem. Phys. 70 (1979) 1069.
- 42 *M. Quack:* Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 83 (1979) 1287.
- 43 *J. Troe:* J. Chem. Phys. 73 (1980) 3205.
- 44 *M. Quack, P. Humbert and H. van den Bergh:* J. Chem. Phys. 73 (1980) 247.
- 45 *B. Carmeli, I. Schek, A. Nitzan and J. Jortner:* J. Chem. Phys. 72 (1980) 1928.
- 46 *R. Duperrex and H. van den Bergh:* J. Chem. Phys. 70 (1979) 5672.
- 47 *R. B. Woodward and R. Hoffmann:* The Conservation of Orbital Symmetry, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- 48 *S. Arrhenius:* Z. Phys. Chem. 4 (1889) 226.
- 49 *H. Eyring:* J. Chem. Phys. 3 (1935) 107.
- 50 This question was raised in the discussion by Professor J. R. Huber, Zürich, and I include here the reply given.
- 51 *M. Quack and J. Troe* in Gas Kinetics and Energy Transfer, Vol. 2 (*R. J. Donovan and P. G. Ashmore* eds.). The Chemical Society, London 1977.
- 52 *J. E. Dove and J. Troe:* Chem. Phys. 35 (1978) 1.
- 53 *A. S. Sudbo, P. A. Schulz, D. J. Krajnovitch, Y. T. Lee and Y. R. Shen:* Optics Letters 4 (1979) 219.
- 54 *R. Duperrex and H. van den Bergh:* Chem. Phys. 40 (1979) 275.
- 55 *A. C. Baldwin and H. van den Bergh:* J. Chem. Phys. 74 (1981) 1012.
- 56 *W. D. Lawrance, A. E. W. Knight, R. G. Gilbert, and K. D. King:* Chem. Phys. 56 (1981) 343.
- 57 *G. Yahav, Y. Haas, B. Carmeli and A. Nitzan:* J. Chem. Phys. 72 (1980) 3410.
- 58 *R. Duperrex and H. van den Bergh:* J. Chem. Phys. 73 (1980) 585; *P. Gozel and H. van den Bergh:* J. Chem. Phys. 74 (1981) 1724; see also *N. V. Sazonov:* Sov. J. Quantum Electron. 8 (1978) 324.
- 59 *M. Quack and H. van den Bergh:* to be published.
- 60 «die lebendigen Formen in möglichst klare Formeln zu bringen» freely translated from Jacob Burckhardt, Weltgeschichtliche Betrachtungen, appendix.

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.

Nebenprodukte bei der Fulven-Synthese nach Thiele*

Markus Neuenschwander und Ueli Schädeli**

Institut für Organische Chemie, Universität Bern, CH-3012 Bern, Freiestrasse 3.

Abstract

Although it is well known that the base-catalysed condensation of cyclopentadiene with carbonyl compounds (according to Thiele) gives good yields with ketones and extremely low yields with aliphatic aldehydes, the reasons for this failure have been unknown so far. In the present contribution the complex product mixture resulting from Thiele-condensation of cyclopentadiene with acetaldehyde has been analysed and fulvenes **4**, **7**, **9** and **10** as well as cyclopentadienes **6** and **8** have been isolated. A reasonable reaction sequence (Schema 1) is presented. By-products are formed mainly by 2 processes: (1) Formation of disubstituted cyclopentadienide **3**; and (2) reaction of the fulvenes **4** and **5** (postulated as an intermediary) with the nucleophiles present in solution.

Die klassische Fulvensynthese von J. Thiele [2] besteht in einer Kondensation der Carbonylverbindung mit Cyclopentadien mittels Na-äthanolat in Äthanol. Es ist schon lange bekannt, dass das Verfahren bei der Umsetzung von Ketonen meist recht gute Ergebnisse liefert, dagegen insbesondere bei aliphatischen Aldehyden versagt [3]. Deshalb wurden zur Synthese von 6-Alkyl- und 6-Arylfulvenen neue Methoden herangezogen [4, 5, 6].

Für den ungeklärten Ausbeuteabfall bei der Synthese von 6-Alkyfulvenen nach Thiele kommen mehrere Nebenreaktionen in Frage:




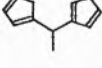
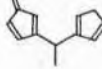
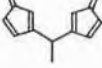
- (1) Aldol-Reaktionen der Carbonyl-Komponente;
- (2) Zweitsubstitution des Cyclopentadienids;
- (3) Umsetzung von deprotoniertem Fulven (= Vinylcyclopentadienid);
- (4) Angriff von Nucleophilen an C(6) von Fulven(en).

Davon ist in der Literatur (an anderen Beispielen) bisher die Möglichkeit einer Zweitsubstitution von Cyclopentadien unter Thiele-Bedingungen nachgewiesen worden [7, 8]. Ferner wurde berichtet, dass die Fulven-Ausbeuten beim Ersatz von Alkoholat durch primäre und sekundäre Amine erheblich ansteigen können ([9], vgl. aber auch [10]).

Zur Klärung des alten Problems untersuchten wir die Kondensation von Cyclopentadien mit Acetaldehyd: Beide Edukte wurden nach Thiele [2] in je rund 2-molarer Lösung in Äthanol mit 1 Äquivalent Natriumäthanolat umgesetzt. Das anfallende Produktgemisch wurde nach

dem Ausschütteln mit Wasser und KH_2PO_4 destillativ vorgetrennt und das Destillat (ca. 54 %) durch Säulenchromatographie und präparative GC in die Komponenten zerlegt (vgl. exp. Teil). Die Struktur der Verbindungen konnte durch Kombination spektroskopischer Me-

Tabelle 1: Spektroskopische Daten der isolierten Verbindungen

Verbindung	$^1\text{H-NMR}^a$ δ (ppm)	UV ^b λ_{max} (ϵ)	MS (M^+) m/e
 4	6,7–5,9/m/5H 2,15/d ($J = 7,5$)/3H	247 (12250) 253 (14450) 254,5 (14450) 259 (13150) 356 (266)	92
 6	6,7–6,2/m/3H 4,32/q ($J = 7$)/1H 3,41/m/2H 3,04/enges m/2H 1,39/d ($J = 7$)/3H 1,19 + 1,18/2t ($J = 7$)/3H		138
 7	6,75/q ($J = 8$)/1H 6,5–6,2/m/3H 4,44/q ($J = 8$)/1H 3,40/m/2H 2,11/d ($J = 8$)/3H 1,41/d ($J = 8$)/3H 1,15/t ($J = 9$)/3H	256 (8120) 370 (302)	164
 8^c	6,6–5,9/m/6H 3,65/m/1H 3,0–2,79/m/4H 1,38/d ($J = 7$)/3H	245 (1300)	158
 9^{c,d}	6,7–5,8/m/7H 3,72/m/1H 3,0–2,75/2m/2H 2,08/d ($J = 7,5$)/3H 1,41/d ($J = 7$)/3H	255 (7200) 369 (202)	184
 10^{c,d}	6,8–5,8/m/8H 3,80/m/1H 2,11/d ($J = 7,5$)/6H 1,42 + 1,40/2d ($J = 7$)/3H	254 (18300) 363 (446)	210

^a 80 oder 100 MHz, CDCl_3

^b Cyclohexan

^c Tautomeren- bzw. Isomergemisch

^d Der Substitutionstyp folgt aus dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum

* Eingegangen am 15. Oktober 1981.

Fulvene, Fulvalene, 37. Mitteilung. 36. Mitt. [1].

** Teil der Diplomarbeit, Bern (1980).

tion aufgetrennt, wobei die Produkte in ein auf -78°C gekühltes V-Stück destilliert werden. Bei 10^{-2} Torr/ 20° gewinnt man 0,95 g = *Fraktion 1*, bei 10^{-5} Torr/ 20° 1,63 g = *Fraktion 2*, bei 10^{-5} Torr/ 20° bis 100°C 2,21 g = *Fraktion 3*. Der verbleibende glasartige tiefrote Rückstand von 4,07 g (46% des Rohprodukts) ist in Aceton praktisch unlöslich.

2. Isolierung der Produkte

2.1. *6-Methylfulven (4)*: 0,91 g der *Fraktion 1* werden bei 0°C an 45 g Silicagel (Merck Nr. 7734) mit Petroläther chromatographiert. Die intensiv gelbe Zone, welche knapp hinter der Front mitläuft (Rf-Wert: 0,85), wird bei -78°C aufgefangen. Nach schonendem Abziehen des Lösungsmittels bei ca. $0^{\circ}\text{C}/\text{ca. } 100$ Torr über eine mit Raschig-Ringen gefüllte Kolonne erhält man 97 mg **4**.

2.2. *Verbindungen 8, 9 und 10*: Man gibt 1,0 g von *Fraktion 3* auf eine mit 85 g Kieselgel gefüllte, 45 cm lange, gekühlte Chromatographiesäule. Als Eluationsmittel kommt ein Gemisch von Petroläther/Dichlormethan 10:1 zur Anwendung. Es treten drei starke Zonen mit Rf-Werten von 0,75 (**8**), 0,65 (**9**) resp. 0,47 (**10**) auf, wobei die Bande mit dem grössten Rf-Wert bloss im UV-Licht sichtbar ist. Die beiden übrigen Zonen sind tieforange gefärbt. Die drei Hauptfraktionen werden am Rotationsverdampfer eingengt und durch Kurzwegdestillation bei 10^{-5} Torr gereinigt. Dabei erhält man 30 mg **8**, 35 mg **9** und 30 mg **10**.

2.3. *Verbindung 6 und Dicyclopentadien*: Beide Verbindungen werden durch präparative Gas-Chromatographie (GC) aus *Fraktion 2* isoliert. Trennung mittels 2,5% Carbowax 20M auf Chromosorb G, Länge 2 m, Durchmesser 1,2 mm, bei 50°C (isotherm).

2.4. *Verbindung 7*: **7** wird aus dem nach Vorschrift 1 hergestellten Rohprodukt durch präparative GC isoliert. Trennung analog 2.3., jedoch mit Temperaturprogramm 70° (10 Min.)/Gradient von $10^{\circ}/\text{Min.}/200^{\circ}$ (15 Min.).

3. *Analytische Gas-Chromatographie*: Gerät: Perkin-Elmer Sigma 3 mit Kompensationsschreiber, Flammenionisations-De-

tektor und Splitter. Säule: 2,5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G, Länge 2 m, Innendurchmesser 1,2 mm. Trägergas: N_2 , Druck 50 psig, Fluss 30 ml/Min. Temperaturprogramm: 15 Min. bei 50° /Aufheizen mit $4^{\circ}/\text{Min.}$ bis $190^{\circ}/20$ Min. bei 190° . Einspritzblock: 200°C , Detektor: 200°C .

Die nach Vorschrift 1 erhaltene Ätherphase 1 wird direkt im GC analysiert.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.621-0.80) für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 B. Uebersax, M. Neuenschwander und P. Engel: Helv. Chim. Acta, in Vorbereitung.
- 2 J. Thiele: Ber. deutsch. chem. Ges. 33 (1900) 666; J. Thiele, H. Balhorn, Liebigs Ann. Chem. 348 (1906) 1.
- 3 P. Yates, «Fulvenes», in Advances in Alicyclic Chemistry: Academic Press, New York, 1968, S. 59.
- 4 E. Sturm und K. Hafner: Angew. Chem. 76 (1964) 862; K. Hafner, W. Bauer und G. Schulz: Angew. Chem. 80 (1968) 800.
- 5 H. Schaltegger, M. Neuenschwander und D. Meuche: Helv. Chim. Acta 48 (1965) 955; R. Kyburz, H. Schaltegger und M. Neuenschwander *ibid.* 54 (1971) 1037; M. Neuenschwander und R. Iseli, Helv. Chim. Acta 60 (1977) 1061.
- 6 W. Ando, Y. Saiki und T. Migita: Tetrahedron 29 (1973) 3511.
- 7 W. B. Smith und C. Gonzales: J. Org. Chemistry 28 (1963) 3541.
- 8 R. J. Mohrbacher, V. Paragiamian, E. L. Carson, B. M. Puma, C. R. Rasmussen, J. A. Meschina und G. I. Poos: J. Org. Chemistry 31 (1966) 2149.
- 9 W. Freiesleben, Angew. Chem. 75 (1963) 576.
- 10 M. Neuenschwander und B. Granwehr: Chimia 28 (1974) 59.

Condensation de l'Anéthole avec l'Acétaldéhyde Catalysée par des Résines Échangeuses de Cations: Mise en Évidence d'un Phénomène de Diffusion Compétitive en Catalyse Biphasique Solide/Liquide*

R. El Gharbi

Faculté des Sciences et Techniques, Département de Chimie BP W – Sfax (Tunisie)

M. Delmas** et A. Gaset

Laboratoire de Chimie Organique et d'Agrochimie. Ecole Nationale Supérieure de Chimie (I. N. P.) 118, route de Narbonne – 31077 Toulouse Cédex (France)

Abstract

The use of an aliphatic solvent, such as hexane, in the condensation reaction between anethole and acetaldehyde allows the corresponding 1,3-dioxacyclohexane to be obtained quantitatively and selectively. This outstanding result can be assigned to the competitive diffusion of the reactants within the polymer network.

* Reçu le 19^e octobre, 1981.

** Correspondance: veuillez adresser s. v. p. au Dr M. Delmas.

Introduction

Nous avons montré récemment que les propriétés spécifiques des échangeurs d'ions utilisés comme catalyseurs permettent d'augmenter considérablement le rendement et la sélectivité en dioxo-1,3-cyclohexane lors de la condensation du formaldéhyde avec des alcènes aromatiques [1-3].

Connue sous le nom de la réaction de *Prins*, cette voie de

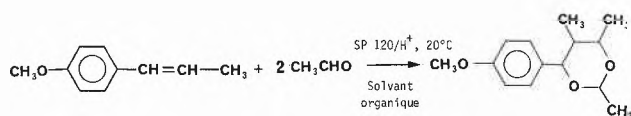
synthèse restait essentiellement limitée au formaldéhyde [4]. Les quelques tentatives de transposition à des aldéhydes aliphatiques [5, 6] ou aromatiques [7] effectuées en milieu acide homogène n'étaient guère concluantes dans la mesure où les réactions d'autocondensation de l'acétaldéhyde et de l'alcène prennent le pas sur la formation de l'hétérocycle. Les premiers résultats que nous avons enregistrés avec différents styrènes substitués permettent de penser qu'un choix judicieux des conditions d'utilisation des échangeurs d'ions permettra d'éliminer d'une façon générale ces réactions parasites au profit de la réaction d'hétérocyclisation [8].

Nous allons tenter de compléter cette première approche de l'extension de la réaction de *Prins* aux homologues supérieurs du formaldéhyde en étudiant les principaux paramètres conditionnant la formation du dioxane-1,3 cyclohexane à partir de l'anéthole et de l'acétaldéhyde. C'est ainsi que dans ce mémoire nous discuterons du phénomène de diffusion dans le réseau macromoléculaire de l'échangeur d'ions avant d'aborder ultérieurement l'étude de l'influence de la solvatation des espèces électrophiles sur le cours de la réaction.

Resultats et discussion

Comme dans le cas du formaldéhyde [1-3] les résines échangeuses d'ions macroporeuses manifestent la meilleure activité catalytique [8].

Pour un taux d'hydratation de l'échangeur d'ions (résine Lewatit SPC 120 sous forme acide) voisin de 400 mg d'eau * par g. de résine sèche, la réaction de condensation entre l'anéthole et l'acétaldéhyde conduit, à 20°C, sélectivement et quantitativement au dioxane-1,3 cyclohexane correspondant selon le schéma réactionnel suivant:



Les résultats rapportés dans la figure 1 font état d'une réactivité remarquable dans l'hexane, bonne dans les solvants aromatiques et beaucoup plus limitée dans les solvants électro-donneurs. Il est très probable que pour le taux d'hydratation choisi lors de ces expériences, la très forte solvatation des espèces électrophiles soit à l'origine de la diminution de réactivité observée dans des solvants comme le dioxanne-1,4 ou le méthanol (fig. 1).

L'évolution de la réaction dans l'hexane semble à priori surprenante si l'on considère qu'un tel solvant, ne présentant aucune affinité ni pour le réseau polymère ni pour les groupes sulfoniques à la différence des solvants aromatiques, devrait rendre la diffusion des réactifs à l'intérieur de la résine plus difficile et limiter de ce fait le rendement [9-11].

On est donc conduit pour expliquer ce phénomène

* La perte en sélectivité observée dans certains solvants pour un taux d'hydratation inférieur conduit à choisir cette valeur [8].

original à envisager l'hypothèse d'une compétition au niveau de la diffusion dans les pores de la résine des composants du milieu réactionnel qui soit à l'avantage des réactifs lorsque ceux-ci sont en solution dans un solvant à caractère aliphatique comme l'hexane. L'augmentation de la concentration en anéthole et acétaldéhyde dans l'environnement des sites catalytiques qui s'ensuit permet de mieux comprendre la forte réactivité, apparemment paradoxale [10, 11] constatée dans l'hexane (fig. 1).

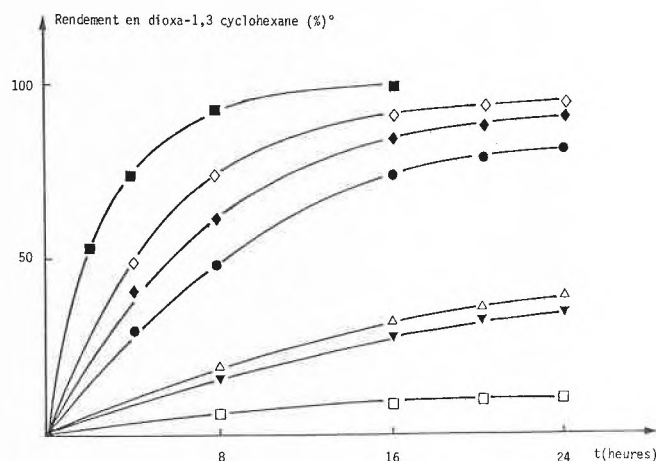


Fig. 1: Influence de la nature du solvant organique.

- hexane
- ◄ toluène
- △ dioxanne-1,4
- ◇ bromobenzène
- ▼ D.M.E.
- méthanol
- nitrobenzène

* Le complément à 100 est constitué par l'alcène n'ayant pas réagi.

Les résultats obtenus en faisant varier le volume du solvant confirment cette hypothèse dans la mesure où lorsque le volume de solvant est réduit, la réactivité dans l'hexane, à la différence du toluène est peu différente de celle observée en l'absence de solvant (fig. 2).

Ces deux solvants, n'interagissant pas significativement avec les espèces réactives, affecteront donc essentiellement le phénomène de diffusion. L'apparition de produits secondaires observée lorsque la réaction est effectuée sans solvant ou à des concentrations élevées en réactifs (fig. 2) confirme que la sélectivité de ce type de réaction dépend essentiellement de la présence d'un solvant organique extractant [1-3]. Ce dernier facilite le phénomène d'échange entre la résine et la solution externe permettant ainsi d'éviter un temps de contact trop long entre le dioxane-1,3 cyclohexane formé et les groupes fonctionnels du catalyseur, responsable pour une large part des réactions de dégradation qui apparaissent lorsque la réaction est effectuée sans solvant.

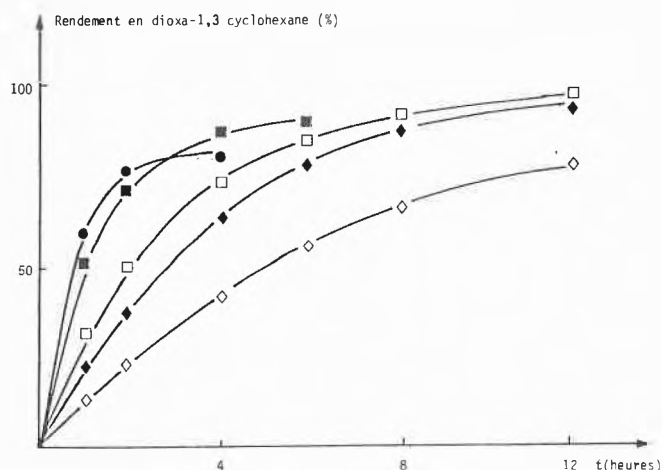


Fig. 2: Effet de la dilution sur la réaction de condensation entre l'anéthole et l'acétaldéhyde.

● sans solvant S = 0,80 ◆ toluène 20 ml S = 1
 ■ hexane 20 ml S = 1 ◇ toluène 10 ml S = 0,95
 □ hexane 10 ml S = 0,90

* S est la sélectivité par rapport à l'alcène =

$\frac{\% \text{ dioxo-1,3 cyclohexane formé}}{\% \text{ anéthole disparu}}$

Partie expérimentale

Dans un ballon tricol de 250 ml muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on place l'anéthole ($2 \cdot 10^{-2}$ mole), l'acétaldéhyde ($4 \cdot 10^{-2}$ mole) et 20 cm^3 de solvant organique. On introduit ensuite l'échangeur de cations utilisé sous forme acide ($12 \cdot 10^{-3} \text{ eq H}^+$) à un taux d'hydratation précis déterminé au moyen de la méthode de dosage de l'eau de K. Fisher [12] adaptée aux échangeurs d'ions [13,14]. Le mélange est agité à 20°C .

La capacité de l'échangeur d'ions vérifiée systématiquement pour chaque essai ne varie pas. La résine peut être réutilisée. Le dosage des produits au cours de la réaction est effectué au moyen de la chromatographie en phase vapeur sur colonne OV 101 (appareil Varian 2800 à ionisation de flamme).

Conclusion

Ces travaux montrent que la diffusion limitée de solvants aliphatiques comme l'hexane dans le réseau polymère d'un échangeur d'ions macroporeux n'est pas systématiquement défavorable à leur emploi dans ce type de catalyse [10, 11]. Dans un contexte de diffusion compétitive comme dans le cas de la condensation entre l'anéthole et l'acétaldéhyde, ils permettent de proposer des conditions optimales de réactivité en agissant simultanément sur la concentration des espèces réactives dans les pores du catalyseur et sur l'éluion du dioxo-1,3 cyclohexane formé au cours de la condensation.

Remerciements

Ce travail fait partie d'un programme de recherche de la D. G. R. S. T. que les auteurs tiennent à remercier.

Ils remercient également la Société Bayer par l'intermédiaire de M. Drogerys pour la fourniture des échangeurs d'ions.

Références bibliographiques

- 1 M. Delmas, P. Kalck, J. P. Gorrichon et A. Gaset: J. Mol. Catal. 4 (1978) 443.
- 2 M. Delmas et A. Gaset: Synthesis (1980) 871.
- 3 M. Delmas et A. Gaset: Tetrahedron Letters (1981) 723.
- 4 D. R. Adams et S. P. Bathnagar: Synthesis (1977) 661.
- 5 W. S. Emerson: J. Org. Chem. 10 (1945) 464.
- 6 M. G. Safarov, N. G. Nigmatullin et V. D. Komissarov: React. Kinet. Catal. Lett. 3 (1975) 443.
- 7 H. Griengl et K. P. Geppert: Mh. Chem. 107 (1976) 421.
- 8 R. El Gharbi, M. Delmas et A. Gaset: Synthesis, (1981) 361.
- 9 M. Delmas: Thèse Doctorat d'Etat-Sciences - INP Toulouse (1980) n° 45.
- 10 D. J. Pietrzyk: C. R. C. Crit. Rev. Anal. Chem. 6 (1977) 226.
- 11 N. J. Polanskii et U. N. Sapozhnikov: Russ. Chem. Rev. 46 (1977) 226.
- 12 E. Blasius et R. Schmidt: Z. Anal. Chem. 241 (1968) 4.
- 13 J. C. Richard, J. L. Janier-Dubry et C. Devin: Analisis 8 (1980) 69.
- 14 M. Delmas, J. L. Janier-Dubry et A. Gaset: J. Catal. (1981) sous presse.

Synthese von 4,6-Diaminozuckern *

Wolfram Fuchs und Wolfgang Voelter **

Abteilung für Organische und Physikalische Biochemie, Physiologisch-chemisches Institut der Universität Tübingen, Hoppe-Seyler-Strasse 1, D-7400 Tübingen

Abstract

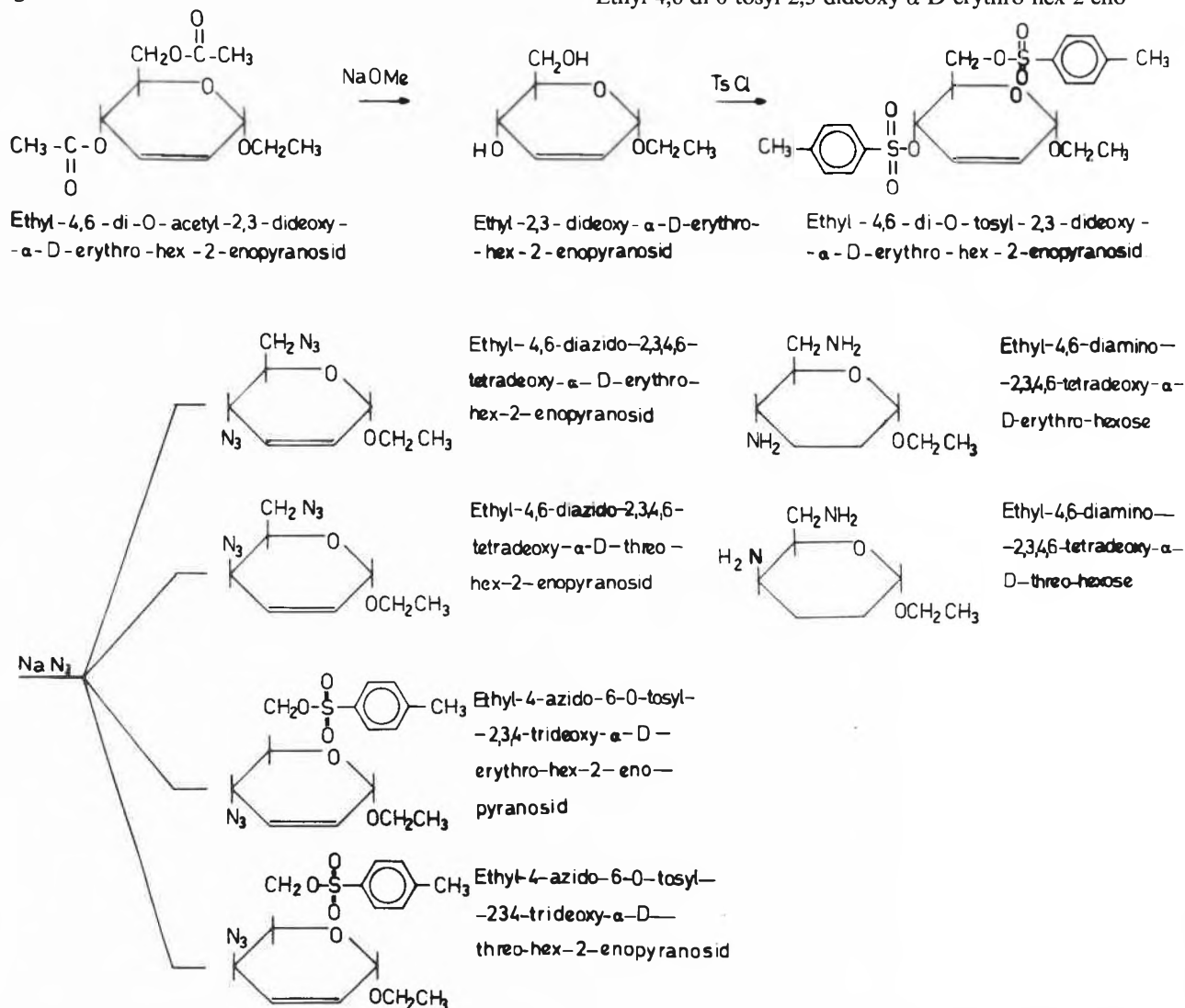
4,6-Diaminosugars are prepared from glycols via 2-enopyranosides followed by an allyl-activated S_N -exchange to the corresponding azide which upon reduction yield the desired compounds.

4- und 6-Aminozucker sind essentielle Bestandteile von hochwirksamen natürlichen Antibiotika [1 + 2]. Nach der Entdeckung von Diaminozuckerresten in natürlichen Antibiotika [3] (Gentamycine, Sisomycin, Kasugamycin u. a.) und Bakterienpolysacchariden [4] war die Synthese solcher Derivate in den Blickpunkt des Interesses gerückt.

Die 4,6-Diaminozucker werden über die Glykale nach einer BF_3 -katalysierten Umlagerung in die 2-Enopyranosen [5 + 6], Austausch der Acetyl- gegen die Tosylgruppen, S_N -Reaktion mit NaN_3 in DMF bzw. DMSO und schliesslich Reduktion dieser Verbindungen dargestellt.

Folgendes Syntheschema zeigt die Reaktionsfolge, ausgehend von Ethyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-dideoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (Abb. 1).

Der Wechsel des Lösungsmittels (DMF gegen DMSO) bei Darstellung der isomeren 4,6-Diazidozucker aus Ethyl-4,6-di-O-tosyl-2,3-dideoxy- α -D-erythro-hex-2-eno-



* Eingegangen am 23. Oktober 1981.

** Korrespondenz-Adressat: Prof. Dr. W. Voelter.

Abb. 1: Syntheschema zur Darstellung von 4,6-Diaminozuckern der gluco- und galacto-Reihe.

pyranosid [7] (Fp.: 118 °C, $[\alpha]_D^{20} = 67^\circ$, C = 54,77 [ber. 54,47]; H = 5,39 [5,64]; S = 13,69 [13,84]) erbringt keine Veränderung in der Produktzusammensetzung, hingegen ergibt eine Erhöhung der Reaktionstemperatur mit gleichzeitiger Reaktionszeitverkürzung eine erwartete höhere Gesamtausbeute an erwünschtem Ethyl-4,6-diazido-2,3,4,6-tetradeoxy- α -D-erythro/threo-hex-2-enopyranosid gegenüber den gleichzeitig auftretenden Ethyl-4-azido-6-0-tosyl-2,3,4-trideoxy- α -D-erythro/threo-hex-2-enopyranosiden.

2 g Ethyl-4,6-di-0-tosyl-2,3-dideoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (4,15 mMol) werden in 10 ml absolutem DMF (bzw. absolutem DMSO) gelöst und 300 mg NaN_3 (10 mMol = 8,3 mMol + 25%) zugegeben. Nach 12stündigem Rühren bei 50 °C wird auf Eis gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird eingengt und das gelbliche Öl säulenchromatographisch (1 m \times 35 mm) über Kieselgel 60 (Merck) mit dem Laufmittel Chloroform/n-Hexan/Essigester 2:2:0,1 getrennt. Detektiert wird bei 254 nm. Wie durch ^{13}C NMR-Spektroskopie eindeutig bewiesen wird, werden die Produkte in folgender Reihenfolge eluiert:

1. Ethyl-4,6-diazido-2,3,4,6-tetradeoxy- α -D-threo-hex-2-enopyranosid ($[\alpha]_D^{20} = 276^\circ$, c = 1, CHCl_3 ; C = 42,98 [ber. 42,85]; H = 5,35 [5,35]; N = 37,83 [37,50]).
2. Ethyl-4,6-diazido-2,3,4,6-tetradeoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid ($[\alpha]_D^{20} = 309^\circ$, c = 1, CHCl_3 ; C = 42,95 [ber. 42,85]; H = 5,39 [5,35]; N = 37,48 [37,50]).
3. Ethyl-4-azido-6-0-tosyl-2,3,4-trideoxy- α -D-threo-hex-2-enopyranosid ($[\alpha]_D^{20} = -55^\circ$, c = 1, CHCl_3 ; C = 50,59 [ber. 50,99]; H = 5,31 [5,38]; N = 11,87 [11,89]; S = 8,87 [9,08]).
4. Ethyl-4-azido-6-0-tosyl-2,3,4-trideoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid ($[\alpha]_D^{20} = 88^\circ$, c = 1, CHCl_3 ; C = 50,83 [ber. 50,99]; H = 5,43 [5,38]; N = 11,98 [11,89]; S = 9,17 [9,06]).

Die Ausbeuten betragen in DMF 38 % der Theorie (bzw. in DMSO 50 %) an 4,6-Diazidozucker. Die diesem Schritt folgende Hydrierung wird mit 10 % Pd auf Aktivkohle als Katalysator durchgeführt. Dabei werden 200 mg Ethyl-4,6-diazido-2,3,4,6-tetradeoxy- α -D-erythro (bzw. threo)-hex-2-enopyranosid (0,89 mMol) in 25 ml absolutem Methanol gelöst und nach Zugabe des Katalysators mit Stickstoff gesättigt. Die vollständige Umsetzung erfolgt innerhalb von 1,5 Stunden im Wasserstoffstrom. Man filtriert ab und engt zum farblosen Öl ein. Die Ausbeute an Ethyl-4,6-diamino-2,3,4,6-tetradeoxy- α -D-erythro/threo-hexose ($[\alpha]_D^{20} = 109^\circ/53^\circ$, c = 1, Methanol; C = 55,73/55,47 [ber. 55,17]; H = 10,27/10,41 [10,34]; N = 15,85/15,98 [16,09]) beträgt bei beiden Isomeren 60 % der Theorie.

Die Synthese dieser erstmals zugänglichen 4,6-Diaminozucker ermöglicht insbesondere die Darstellung neuer Derivative von Diaminozuckerantibiotika.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch ein Promotionsstipendium der Evangelischen Studienstiftung Villigst e. V. unterstützt.

Literatur

- 1 C. L. Stevens, G. E. Gutowsky, C. P. Bryant, R. P. Glinski, O. E. Edwards und G. M. Sharma: *Tetrahedron Letters* 1969, 1181.
- 2 J. S. Brimacombe, L. W. Dorner, A. J. Rollins und A. K. Al-Radhi: *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1973) 1295.
- 3 S. Umezawa: *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 30 (1974) 111–182.
- 4 U. Zehavi und N. Sharon: *J. Biol. Chem.* 248 (1973) 433.
- 5 D. M. Ciment, R. J. Ferrier und W. G. Overend: *J. Chem. Soc. C*, 1966, 446.
- 6 W. Fuchs: *Dissertation*, Universität Tübingen, 1981.
- 7 S. Laland, W. G. Overend und M. Stacey: *J. Chem. Soc. C*, 1950, 738.

Vortragsreferat

Société Chimique de Genève

29. September 1981

Prof. Dr. F. Vögtle, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Strasse 1, D-5300 Bonn 1

Komplexierung von Ionen und Neutramolekülen durch neue Ligandensysteme

1. Komplexierung von Ionen und ungeladenen Molekülen mit Kronen-artigen Wirtmolekülen

Die röntgenstrukturanalytisch bewiesene allseitige Umschlingung von Kationen durch Neutramliganden vom Kronentyp, z. B. durch zehnzählige Di-, Tri- und Tetrapoden (1–3) [1] lässt die Frage attraktiv erscheinen, ob auch ungeladene Gastmoleküle ähnlich eingekapselt werden können.

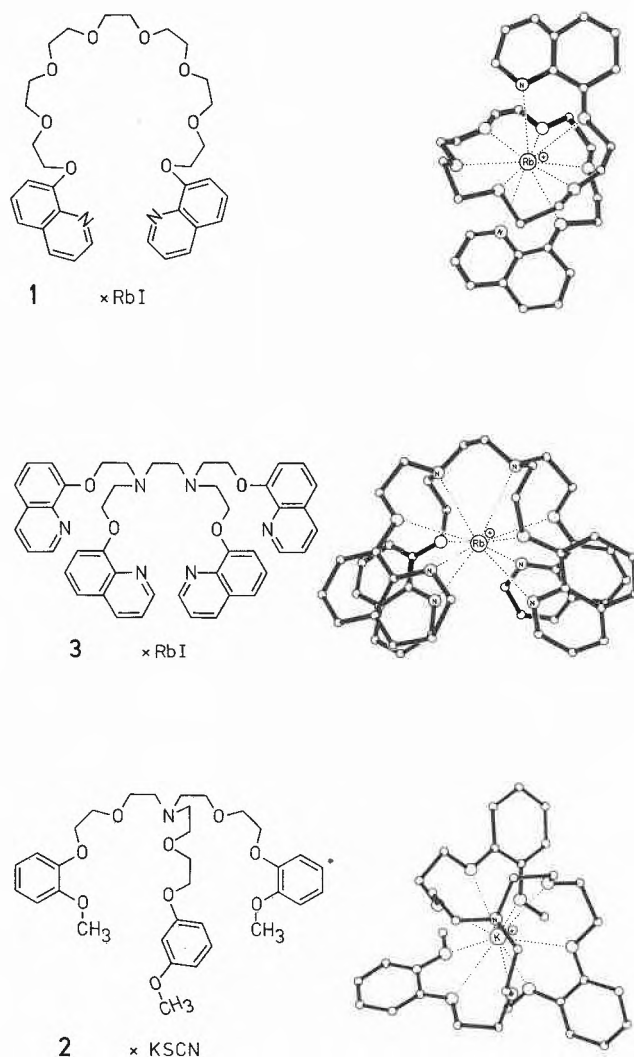


Abb. 1: Komplexierung von Alkalimetall-Kationen durch drei verschiedene zehnzählige Podanden. In jedem Fall sind alle zehn Donoratome an der Koordination des Kations beteiligt.

Nachdem erwiesen ist, dass Kronenverbindungen Wirt/Gast-Wechselwirkungen mit einer Reihe von CH-, NH- und OH-aciden organischen Neutramolekülen eingehen [2], scheint es

lohnend, grosshohlräumige ungeladene Wirtmoleküle zu synthetisieren, in der Absicht, in die Hohlräume ungeladene organische Gastmoleküle einzulagern und damit deren Eigenschaften zu maskieren. Ermutigend hierzu wirken die zahlreichen Cyclodextrin-Einschlussverbindungen.

2. Gastselektive Clathratbildung durch makropolycyclische Wirtverbindungen mit grossem Hohlraum

Eine Strategie, zu neuen ungeladenen Wirtmolekülen zum Einschluss ungeladener organischer Gäste [3] zu gelangen [4], sehen wir einmal in mit massgeschneiderten Zaun-bildenden Substituenten versehenen Grossring-Monocyclen, die kugelförmige Hohlraum-Konformationen aufbauen können [5]. Ein zweiter Typ von Wirthohlräumen lässt sich durch Einbinden gut zugänglicher Kronenetheramin-Bausteine in starre makropolycyclische Ringe synthetisieren:

Nach dem letzteren Konzept ist es uns kürzlich gelungen, mit dem aus dem Tetraamid 5 synthetisierten Tetraamin 4 [6] kristalline Komplexe mit einigen ungeladenen organischen Gastmolekülen zu erhalten: Die in Wasser schwerlösliche Wirtverbindung 4 kann aus *para*-Xylol umkristallisiert werden und hält dieses – nach Trocknen im Vakuum bei höherer Temperatur – mit der Stöchiometrie 1:1 hartnäckig fest. Obwohl Kalottenmodelle (Abb. 2) zeigen, dass *para*-Xylol gut in den Hohlraum des Wirtmoleküls 4 passt, besteht auch die Möglichkeit, dass das Xylol in Kristallgitter-Zwischenräumen zwischen den sphärischen Wirtmolekülen gebunden ist. Diese Frage soll durch Röntgenstrukturanalyse geklärt werden.

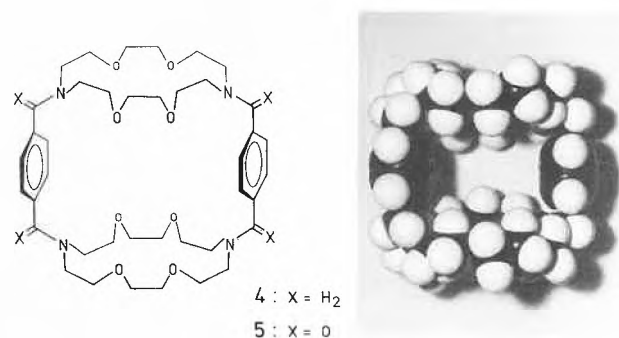


Abb. 2: Formel und Kalottenmodell des Wirtmoleküls 4; man erkennt die kugelige Gestalt, den intramolekularen Hohlraum und die in dieser gewählten Konformation nach aussen gestülpten Ether-Sauerstoffatome (Endolipophilie).

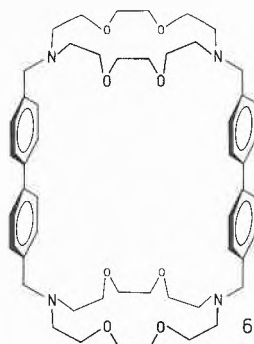
Verglichen mit dem Hohlraum der Cyclodextrine ist die Wirtverbindung 4 konformativ flexibel, was sich auf ihre Hohlraumeigenschaften auswirken sollte: Am Modell können die Ether-Sauerstoffatome sowohl nach innen ragen, aber auch nach aussen gerichtet werden (Abb. 2), wodurch im letzteren Falle ein endoliprophiler Hohlraum entsteht, der einerseits eine Aufnahme des Xylols erklären könnte, andererseits das Auskristallisieren solcher lipophiler Einschlusskomplexe aus lipophilen Lösungsmitteln, da die peripheren Sauerstoffatome die Löslichkeit in lipophilen Lösungsmitteln herabsetzen sollten.

Ausser *para*- werden auch *ortho*- und *meta*-Xylol beim Umkristallisieren festgehalten, letztere allerdings wesentlich schwächer, so dass mit 4 die drei isomeren Xylole getrennt werden können. Beispielsweise fallen aus einer 1:1:1-Mischung der drei Xylole zunächst die *para*- und *meta*-Xylol-Addukte aus und können so von *ortho*-Xylol präparativ abgetrennt werden.

Da Benzol und andere lipophile Lösungsmittelmoleküle wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan keine analogen Addukte bilden, bietet die Wirtverbindung 4 auch die Möglichkeit, die Xylole von anderen aromatischen oder aliphatischen Substanzen zu

trennen.

Bemerkenswerterweise bildet die wie die Stetter'schen Wirtverbindungen [7] Biphenyl-Einheiten enthaltende potentielle Wirtsubstanz **6** [8] mit noch grösserem Hohlraum keine analogen Einschlussverbindungen mit den Xylole, aber auch nicht mit entsprechend voluminöseren Gastmolekülen wie para-Diethylbenzol, para-Diisopropylbenzol, Benzidin u. a.



Die Tatsache, dass im Bereich der makrocyclischen Hohlraum-moleküle nun schon in mehreren Fällen Addukte mit konvexen organischen Gastmolekülen [3,5] nachgewiesen wurden, berechtigt zu der Hoffnung, dass systematisch weitere, dem Cyclodextrin nahekommende Wirtmoleküle massgeschneidert werden können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulde ich für ihre Unterstützung Dank. Den zitierten Mitarbeitern sowie Frl. U. Werner danke ich für ihre Mitarbeit, Herrn W. M. Müller für die Photographie.

Autoreferat

Literatur

- 1 E. Weber und F. Vögtle: *Angew. Chem.* 91 (1979) 813; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 753; R. Hilgenfeld und W. Saenger: *Top. Curr. Chem.*, im Druck; G. Weber et al.: *Acta Crystallogr.*, im Druck.
- 2 Überblick: F. Vögtle, H. Sieger und W. M. Müller: *Top. Curr. Chem.* 98 (1981) 107. Zur Definition von Neutralkomplexen vgl. G. R. Newkome, H. C. R. Taylor, F. R. Fronczek, T. J. Delord, D. K. Kohli und F. Vögtle: *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982), im Druck.
- 3 Vgl. hierzu: C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. H. No und R. Muthukrishnan: *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3782; C. W. Schimelpfenig und R. R. Ford: *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1210; D. J. Whitlock, E. T. Jawi und H. W. Whitlock: *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1832; R. C. Helgeson, J.-P. Mazaleyrat und D. J. Cram: *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3929.
- 4 Das andersartige Problem, ionische Gast- in neutrale Wirtmoleküle und neutrale Gäste in ionische Wirtmoleküle einzulagern, ist dagegen prinzipiell gelöst: Siehe z. B. K. Odashima, A. Itai, Y. Itaka und K. Koga: *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2504; I. Tabushi und Y. Kimura: 26th Oholo Biological Conference, Israel 1981; Y. Murakami, A. Nakano, R. Miyata und Y. Matsuda: *J. Chem. Soc. Perkin I* 1979. 1669; dort weitere Literaturangaben.
- 5 F. Vögtle und W. M. Müller: *Angew. Chem.*, im Druck.
- 6 F. Vögtle und W. M. Müller: unveröffentlicht; vgl. E. Buhleier, W. Wehner und F. Vögtle: *Chem. Ber.* 112 (1979) 546.
- 7 H. Stetter und E.-E. Roos: *Chem. Ber.* 88 (1955) 1390.
- 8 F. Kotzyba-Hilbert, J. M. Lehn und P. Vierling: *Tetrahedron Lett.* 1980, 941; vgl. 1. c.⁶

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

Angewandte Chemie / Chemie-Ingenieurwesen

Experimentelle Methoden der Katalysatorcharakterisierung III. Elektronenmikroskopie, Elektronenstrahl-Mikroanalyse, Augerelektronenspektroskopie, Photoelektronenspektroskopie und Sekundärionen-Massenspektroskopie *

Alfons Baiker

Technisch chemisches Laboratorium, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

Abstract

In the past two decades the experimental methods used for the characterization of industrial catalysts have increased both in number and complexity. In the present review the fundamental principles as well as the applicability of the most important methods are considered.

Part I contents selective and non selective gas adsorption, pycnometry, porosimetry and mechanical tests.

The topics covered in part II are: X-ray diffraction, temperature programmed desorption, temperature programmed reduction, thermogravimetry and differential thermoanalysis.

Part III of this series includes electron microscopy, electron probe microanalysis, auger electron spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and secondary-ion mass spectroscopy.

Elektronenmikroskopie – Oberflächentopographie, Grösse und Form sowie örtliche Verteilung von Komponenten

Die Elektronenmikroskopie leistet vor allem für die Untersuchung der Oberflächentopographie sowie deren Veränderung durch Sinter- und Vergiftungseinflüsse grosse Dienste. Im weiteren ermöglicht sie auch die direkte Bestimmung der Form, der Grössenverteilung und der örtlichen Lage bestimmter Komponenten (z. B. Metallpartikel auf Metall/Träger-Katalysator).

Für Untersuchungen an industriellen Katalysatoren werden vorwiegend die Raster-Elektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy, SEM) und die Transmissions-Elektronenmikroskopie (Transmission Electron Microscopy, TEM) verwendet.

Bei allen elektronenmikroskopischen Untersuchungen muss der Möglichkeit Rechnung getragen werden, dass sich die Struktur der Festkörperoberfläche unter den erforderlichen Bedingungen (Vakuum, Elektronenbombardement, Erwärmung) verändern kann.

Die physikalischen Grundlagen der Elektronenmikroskopie sowie die Funktionsweise und der technische Aufbau der verschiedenen Elektronenmikroskoptypen, wer-

den in der Literatur [1, 2] eingehend behandelt, so dass an dieser Stelle nur einige wesentliche Punkte erwähnt werden.

Raster-Elektronenmikroskopie (REM)

Bei der Raster-Elektronenmikroskopie wird die Probenoberfläche punktweise mit einem Elektronenstrahl geringer Ausdehnung (5–20 nm) abgetastet. Dabei treten zwischen dem Elektronenstrahl und der Festkörperprobe verschiedene Wechselwirkungsprozesse auf (vgl. Abb. 1), welche zur Bilderzeugung ausgenutzt werden können, sofern das Raster-Elektronenmikroskop mit dem entsprechenden Detektor ausgerüstet ist. Die vom Detektor erfassten Signale werden nach Passieren eines Signalverstärkers zur Helligkeitsmodulation einer Oszillographenröhre verwendet, welche zur Bildwiedergabe dient. Die Vergrösserung, definiert als das Verhältnis der Grösse des abgerasterten Bildbereiches auf der Oszillo-

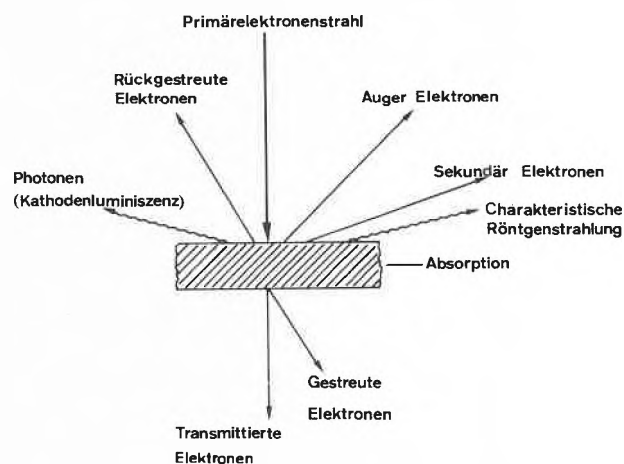


Abb. 1: Wechselwirkungsprozesse zwischen Elektronenstrahl und Festkörperprobe.

graphenröhre zur Grösse der abgerasterten Probenoberfläche, kann durch Strahlableiterelemente elektronisch eingestellt werden. Bei konventionellen Geräten liegt die

* Teil I: CHIMIA 35 (1981) 408; Teil II: CHIMIA 35 (1981) 440.

laterale Auflösung im Bereich von ca. 10 nm, durch spezielle Techniken können aber auch wesentlich bessere Werte erreicht werden.

Die für die Katalysatoruntersuchung wichtigsten Wechselwirkungen des Primärelektronenstrahles mit der Festkörperprobe sind jene, welche Information bezüglich der Oberflächentopographie (Sekundär- und/oder rückgestreute Elektronen) und der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche (charakteristische Röntgenstrahlung, Augerelektronen, Sekundärionen) liefern.

Aus der Kombination der Raster-Elektronenmikroskopie mit spektroskopischen Methoden haben sich neue Techniken der Festkörperoberflächenanalyse entwickelt. Für die Katalysatoruntersuchung bedeutend sind vor allem die Elektronenstrahl-Mikroanalyse (Electron Probe Microanalysis, EPMA) und die Raster-Auger-Mikroanalyse (Scanning Auger Microprobe, SAM), welche bei den spektroskopischen Methoden näher diskutiert werden.

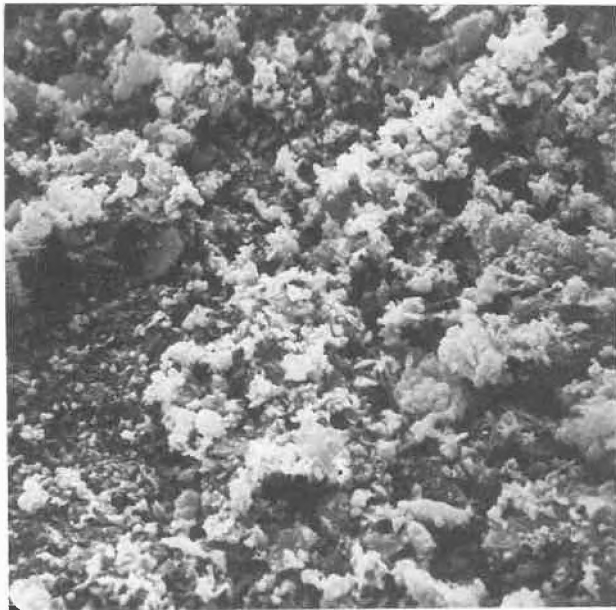


Abb. 2: Raster-Elektronenmikroskopaufnahme eines Cu/Kaolin-Katalysators (Sekundärelektronenbild, Vergrößerung 1000 \times).

Abb. 2 zeigt das REM-Bild eines trägergebundenen Kupferkatalysators (Cu/Kaolin), welches durch das Erfassen der emittierten Sekundärelektronen erhalten wurde und Aufschluss über die Oberflächentopographie des Katalysators gibt. Die Oberflächentopographie wird sichtbar, weil die Sekundärelektronenausbeute vom Elektroneneintrittswinkel abhängt. Inhomogenitäten in der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche können im Sekundärelektronenbild erkannt werden, sofern die verschiedenen Komponenten genügend grosse Unterschiede in der Sekundärelektronenausbeute zeigen.

Wenn zum Bildaufbau die emittierte charakteristische Röntgenstrahlung des Kupfers (Cu K_α) bzw. des Aluminiums (Al K_α) verwendet wird, erhält man die in Abb. 3

(siehe Elektronenstrahl-Mikroanalyse) abgebildete Verteilung des Kupfers bzw. Aluminiums auf der Katalysatoroberfläche.

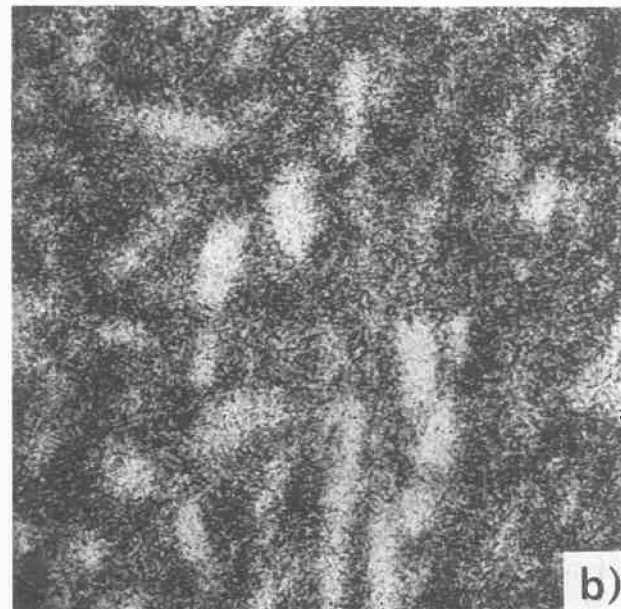
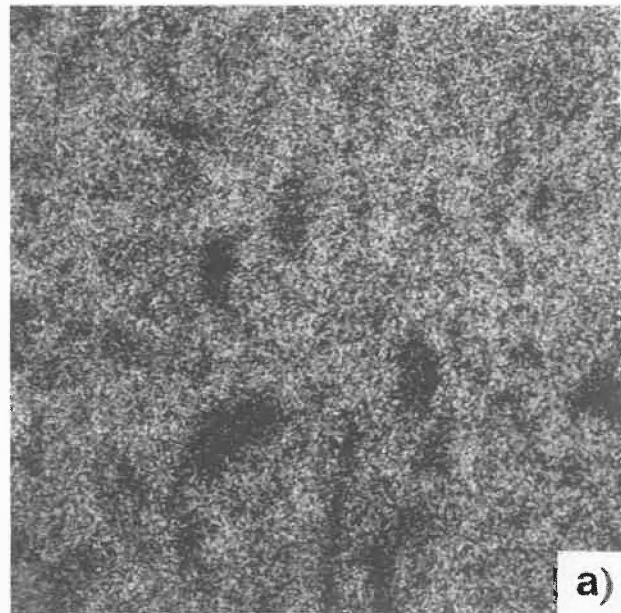


Abb. 3: Elektronenstrahl-Mikroanalyse-Aufnahmen des Cu/Kaolin-Katalysators. Verteilung von Kupfer a) und Aluminium b) auf der Oberfläche. (Vergrößerung 1000 \times).

Während bei einem Lichtmikroskop mit zunehmender Vergrößerung die Schärfentiefe stark abnimmt und Oberflächenstrukturen mit einem Transmissions-Elektronenmikroskop nur mit spezieller Probenpräparation (z. B. Oberflächenabdrücke) abgebildet werden können, lässt sich mit dem Raster-Elektronenmikroskop die Oberfläche mit grosser Schärfentiefe abbilden. Bei einer Vergrößerung von 10^4 beträgt der typische Wert für die Schärfentiefe ca. 15 μm .

Für REM-Untersuchungen muss die Probenoberfläche

elektrisch leitend sein. Nichtleitende Festkörperproben werden deshalb mit einem elektrisch leitenden Überzug versehen (z. B. durch Aufdampfen).

Raster-Elektronenmikroskope können ausser im Emissionsbetrieb auch in anderen Betriebsarten (z. B. im Transmissionsbetrieb) verwendet werden. Für den Transmissionsbetrieb muss die Festkörperprobe allerdings genügend dünn sein (< ca. 100 nm) und die verschiedenen Signale werden auf der Austrittsseite des Elektronenstrahls aus dem Festkörper gemessen.

Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)

Der Strahlengang eines Transmissions-Elektronenmikroskopes ist analog zu jenem eines Lichtmikroskopes, mit dem Unterschied, dass es sich um einen Elektronenstrahl handelt. Mit konventionellen Transmissions-Elektronenmikroskopen, wie auch mit den in zunehmendem Masse aufkommenden Raster-Transmissions-Elektronenmikroskopen kann eine Auflösung von wenigen Angström erreicht werden.

Bei der Untersuchung von Katalysatoren ist oft nicht die Auflösung, sondern der Bildkontrast ein limitierender Faktor. Im weitesten Sinne ist der sich ergebende Bildkontrast stets ein Phasenkontrast. Bei amorphen Festkörperproben erweist sich das Konzept des Streuabsorptionskontrastes, bei kristallinen Proben hingegen jenes des Beugungskontrastes als brauchbar.

Wegen der starken Wechselwirkung der verwendeten hochenergetischen Primärelektronen (100 keV-1MeV) mit der Festkörperprobe ist deren Schichtdicke für TEM-Untersuchungen limitiert (100–500 nm). Die maximale Schichtdicke hängt im angegebenen Bereich vom Festkörpermaterial und der Energie des Elektronenstrahls ab.

In der Katalyse hat die TEM weitverbreitete Anwendung gefunden zur Bestimmung der Grösse und örtlichen Verteilung von Metallpartikeln auf trägergebundenen Metallkatalysatoren [3–5, 26]. Die Methode zur Bestimmung der Partikelgrössenverteilung ist allerdings recht aufwendig, da, um eine repräsentative statistische Aussage bezüglich der ganzen Katalysatoroberfläche machen zu können, eine grössere Zahl von Elektronenmikroskopiebildern ausgewertet werden müssen.

Wird die mit der TEM bestimmte mittlere Partikelgrösse \bar{d} mit entsprechenden Werten verglichen, welche durch Röntgendiffraktionslinienverbreiterung oder selektive Chemisorptionsmessungen ermittelt wurde, so muss darauf geachtet werden, dass die richtige Berechnungsbasis für \bar{d} gewählt wird. Man unterscheidet zwischen Berechnungen, welche auf dem Zahlendurchschnitt ($\bar{d} = \sum n_i d_i / \sum n_i$), dem Oberflächendurchschnitt ($\bar{d} = \sum n_i d_i^2 / \sum n_i d_i$), oder dem Volumendurchschnitt ($\bar{d} = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^3$) beruhen. Aus TEM-Messungen können alle drei Durchmesserarten berechnet werden, während die Röntgendiffraktionslinienverbreiterung den Volumendurchschnitt und die selektive Chemisorption den Oberflächendurchschnitt ergeben.

Bei der Untersuchung von Katalysatoren mit der TEM müssen meistens mehr oder weniger aufwendige Probenpräparationsverfahren [5] angewendet werden. Oft angewendet wird das Oberflächenabdruckverfahren, allerdings in diversen Varianten.

Spektroskopische Methoden – Chemische Zusammensetzung der Oberfläche, elementare Verteilung einzelner Komponenten auf der Katalysatoroberfläche, Konzentrationsprofile einzelner Komponenten.

Für die Untersuchung von industriellen Katalysatoren haben vor allem die Elektronenstrahl-Mikroanalyse (Electron Probe Micro-Analysis, EPMA), die Augerelektronenspektroskopie (Auger Electron Spectroscopy, AES), die Photoelektronenspektroskopie (Photoelectron Spectroscopy, PES) und die Sekundärionen-Massenspektroskopie (Secondary-Ion Mass Spectroscopy, SIMS) Anwendung gefunden. Neben diesen mehr allgemein gebräuchlichen Methoden sind für spezifische Problemstellungen vor allem die Infrarotspektroskopie (Infrared Spectroscopy, IR) und die Elektronenspinresonanz (Electron Spin Resonance, ESR) von Bedeutung. Die IR-Spektroskopie hat sich hauptsächlich bei der Charakterisierung von bestimmten funktionellen Zentren an Katalysatoroberflächen (z. B. OH-Gruppen an Zeolithen und Silikaten) sowie zur Identifizierung der Struktur adsorbierter Spezies bewährt.

Die Bedeutung der ESR-Methode liegt vor allem darin, dass sie die Bestimmung der Wertigkeit und Symmetrie der Anionenumgebung von Übergangsmetallen ermöglicht, welche aktive Zentren an der Katalysatoroberfläche bilden können. Auf die Erläuterung der physikalischen Grundlagen sowie die Anwendung der IR- und ESR Spektroskopie wird an dieser Stelle wegen der Spezifität dieser Methoden verzichtet. Es sei aber auf die Literatur verwiesen, in welcher die Anwendung von IR [6, 7] und ESR [7, 8] zur Untersuchung von Katalysatoren behandelt wird.

Ausser der IR- und ESR-Spektroskopie sind alle aufgeführten Methoden an Hochvakuum- oder gar Ultra-Hochvakuum (UHV) Bedingungen gebunden. Diesem Umstand muss bei der Interpretation der Messergebnisse Rechnung getragen werden, da die unter diesen extremen Bedingungen gemessenen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Katalysatoroberfläche nicht unbedingt repräsentativ für jene sind, welche unter Prozessbedingungen vorherrschen.

Spektrometer für EPMA, AES, PES und SIMS-Untersuchungen bestehen im wesentlichen aus einer UHV-Kammer aus rostfreiem Stahl, welche eine Halterung für die Festkörperprobe aufweist, einem UHV-Pumpsystem, einer Anregungsquelle und einem Analysatorsystem. Die UHV-Probekammer wird heute meist so ausgelegt, dass verschiedene Anregungsquellen und Analysatorsysteme angeflanscht werden können. In der gleichen Apparatur

das Erfassen leichter Elemente durch die Tatsache erschwert, dass die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung proportional zum Quadrat der Ordnungszahl ist. Abb. 3 zeigt als Beispiel die auf dem Cu/Kaolin-Katalysator (vgl. SEM-Bild Abb. 2) mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde gemessene örtliche Verteilung von Kupfer und Aluminium.

Die quantitative Analyse wird über die Intensitätsmessung der charakteristischen Röntgenstrahlung vorgenommen. Der Massenanteil eines Elementes kann direkt aus einem Vergleich der Linienintensitäten beim untersuchten Stoff und bei einem geeigneten Standard erhalten werden. Wenn keine Standards mit einer der zu untersuchenden Probe ähnlichen chemischen Zusammensetzung zur Verfügung stehen, werden Reinelementstandards verwendet.

Für die quantitative Bestimmung der elementaren Zusammensetzung muss die Festkörperoberfläche gewisse Voraussetzungen erfüllen. Die Proben müssen hochvakuumbeständig sein und unter dem Elektronenbombardement keine Veränderung z. B. durch lokales Verdampfen oder Sintern zeigen. Ferner dürfen durch den Elektronenbeschuss keine störenden Aufladungserscheinungen auftreten, welche zu einer Veränderung des Elektronenstrahldurchmessers und der Anregungsspannung führen. Um die Anregungsbedingungen über alle Messpunkte und im Vergleich zur Standardprobe konstant zu halten, sollte die Oberflächenrauigkeit der Proben den Mikronbereich nicht übersteigen. Beim Vorliegen von Oberflächenrauigkeiten, die aus irgendwelchen Gründen nicht beseitigt werden können, muss das Messsignal über eine grössere Fläche integriert werden. Eine Punktanalyse ist unter diesen Bedingungen oft mit grossen Messfehlern verbunden.

Hinsichtlich der Probenvorbereitung muss speziell auf die elektrische Leitfähigkeit der Probe geachtet werden. Sind nichtleitende Katalysatormaterialien zu untersuchen, so muss für das Ableiten der beim Elektronenbeschuss entstehenden Ladung die Probenoberfläche z. B. mit einem dünnen (einige 10 nm) Kohlenstoff- oder Goldfilm bedampft werden.

Generell bringt die Anwendung der Elektronenstrahlmikrosonde zur Katalysatoruntersuchung überall dort sinnvolle Information, wo eine Auflösung im Mikronbereich angepasst ist. Dies ist oft der Fall bei der Katalysatorherstellung, Aktivierung und Vergiftung. So leistet die Elektronenstrahlmikrosonde gute Dienste zur Ermittlung der Verteilung von Metallpartikeln auf trägergebundenen Metallkatalysatoren und insbesondere der Vergiftung durch akumulierte Schwermetalle [10].

Augerelektronenspektroskopie (AES)

Ein z. B. durch Elektronenbeschuss in einer inneren Elektronenschale ionisiertes Atom kann entweder durch die Emission eines Röntgenquantens (charakteristische Röntgenstrahlung) oder durch einen strahlungslosen Augerprozess in einen energieärmeren Zustand übergehen.

Bei der Augerelektronenspektroskopie [7, 11] wird die beim Augerprozess auftretende Augerelektronenemission genutzt, um eine chemische Analyse der Festkörperprobenoberfläche zu erhalten. Der Vorgang der Emission eines Augerelektrons ist in Abb. 4 schematisch dargestellt. Die beim Elektronenübergang von einer höheren, in eine tiefere Schale freiwerdende Energie wird in einem strahlungslosen Prozess auf ein weiteres Elektron (Augerelektron) in einer höheren Schale übertragen, das dann mit einer bestimmten kinetischen Energie das Atom verlässt. Die Augerelektronenausbeute (a) und die Röntgenfluoreszenzausbeute (w) sind komplementär ($a + w = 1$) und von der Ordnungszahl der Atome abhängig.

Wegen der hohen Ausbeute werden vorzüglich K-Augerelektronen leichter und die L- und M-Augerelektronen schwerer Elemente erzeugt, deren Energiebereich in der Grössenordnung 20–2000 eV liegt. Man charakterisiert ein Augerelektron durch die drei am Übergang beteiligten Energieniveaus: I. dem ionisierten entleerten Zustand (X), II. dem Zustand (Y), aus dem ein Elektron in den ionisierten Zustand übergeht und III. dem Zustand (Z), aus dem das Augerelektron emittiert wird (vgl. Abb. 4), $X = L_{II}$, $Y = M_I$, $Z = M_I$).

Zwischen der kinetischen Energie des Augerelektrons E_A und den Ionisierungsenergien der betreffenden Schalen X (E_X), Y (E_Y) und Z (E_Z) gilt näherungsweise Beziehung (1).

$$E_A = E_X - E_Y - E_Z$$

Wegen der durch inelastische Verluste begrenzten mittleren freien Weglänge der Augerelektronen im Festkörper tragen nur wenige Atomlagen an der Oberfläche zum Augersignal bei. Diese hohe Oberflächenspezifität ist denn auch ein wichtiger Faktor in der Anwendung der AES für die Untersuchung von Katalysatoren, verlangt aber für die Messung UHV-Bedingungen ($< 10^{-7}$ Pa), um die störende Kontamination so gering wie möglich zu halten.

Die experimentelle Grundlage der AES ist die Messung der Energieverteilung $N(E)$ der aus der Festkörperprobe austretenden Augerelektronen. $N(E)$ entspricht der Anzahl Elektronen mit Energien zwischen E und $E + \Delta E$, die pro Sekunde vom Analysator registriert werden.

Bei der Primäranregung durch Elektronenbeschuss wird die Ermittlung der Augerpeaks in der Energieverteilung wegen des relativ grossen Sekundärelektronenuntergrundes erschwert. Da jedoch der Verlauf des Sekundärelektronenuntergrundes gegenüber den scharfen Augerpeaks relativ konstant ist, lässt er sich durch elektronische Differentiation abtrennen.

Mit der AES können alle Elemente ausser Wasserstoff und Helium nachgewiesen werden. Bei der qualitativen Analyse werden die Elemente entsprechend der Energie Lage der stärksten Augerübergänge durch Vergleich mit Standardspektren [12, 13] identifiziert. Die quantitative Analyse mit der AES erfordert die Eichung durch andere

unabhängige Verfahren, da bis heute noch keine hinreichend genaue Berechnung der Augerintensitäten möglich ist. Nach entsprechender Eichung werden in der Praxis empirische Näherungen [14] verwendet.

Chemische Bindungen verursachen eine Verschiebung von bestimmten Elektronenniveaus, aus dieser sog. chemischen Verschiebung (Chemical shift) können in gewissen Fällen auch Aussagen bezüglich des Bindungszustandes eines Atoms gemacht werden, allerdings ist die Interpretation der chemischen Verschiebung bei der AES schwieriger als bei der Photoelektronenspektroskopie, da am Augerprozess drei Elektronenniveaus beteiligt sind.

Eine Weiterentwicklung der AES stellt die Raster-Auger-Mikroanalyse [15] (Scanning Auger Microprobe, SAM) dar. Bei ihr wird die Festkörperprobe mit einem monoenergetischen Primärelektronenstrahl zeilenförmig abgerastert (vgl. EPMA), wobei nur die für das jeweils interessierende Element charakteristischen Augerelektronen zur Erzeugung des elektronenmikroskopischen Konzentrationsbildes verwendet werden.

Die Raster-Auger-Mikroanalyse mit einer lateralen Auflösung 1 μm und einer Oberflächenempfindlichkeit von ca. 1 nm ist der vergleichbaren EPMA überlegen. Neben der flächenhaften Verteilung von Elementen auf der Festkörperoberfläche können auch Konzentrationsprofile gemessen werden. Die hohe Oberflächenempfindlichkeit gestattet auch die Messung von Tiefenprofilen, indem die Oberfläche z. B. durch Argonionenbeschuss schichtweise abgetragen (Ionenätzen) und simultan AES-Punktanalysen durchgeführt werden. Gemessene Tiefenprofile haben wegen der möglichen Homogenisierung des Materials während dem Argonionenbeschuss eine begrenzte Tiefenauflösung.

Die AES hat in der heterogenen Katalyse vielfache Anwendung gefunden [11]. Für industrielle Katalysatoren, vor allem bei der Untersuchung der Katalysatorvergiftung durch Spurenverunreinigungen und der Desaktivierung durch Segregationsphänomene. In der Forschung wird die AES auch zu kinetischen Untersuchungen der Adsorption bzw. Desorption von Gasen angewendet.

Photoelektronenspektroskopie (PES)

Bei der Photoelektronenspektroskopie wird die zu untersuchende Festkörperprobe durch einen monochromatischen Photonenstrahl angeregt. Dabei kommt es zur Emission von Photoelektronen, deren kinetische Energie und Intensität gemessen werden. Zur Anregung werden entweder Röntgenstrahlen (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) oder Ultraviolettstrahlen (Ultraviolet-Photoelectron Spectroscopy, UPS) benutzt.

Für Untersuchungen an industriellen Katalysatoren hat vor allem die XPS, welche auch unter der Abkürzung ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) bekannt ist, verbreitete Anwendung gefunden [7, 18].

In Abb. 5 sind die für die Photoelektronenspektroskopie

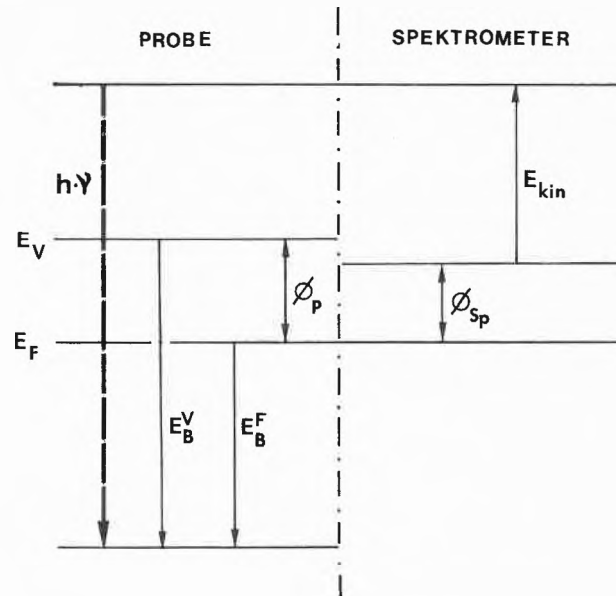


Abb. 5: Relevante Energieniveaus der Photoelektronenspektroskopie. E_B^V = Bindungsenergie bezogen auf Vakuum; E_B^F = Bindungsenergie bezogen auf Fermineiveau; ϕ_p = Elektronenaustrittsarbeit von Probe; ϕ_{sp} = Elektronenaustrittsarbeit von Spektrometer.

(XPS) relevanten Energieniveaus dargestellt. Die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen hängt gemäss Gleichung (2) von der Energie der zur Anregung benutzten Photonen ($h \cdot \nu$), der Elektronenaustrittsarbeit des Spektrometers ϕ_{sp} und der Bindungsenergie E_B^F (bezogen auf das Fermineiveau) der Elektronen im Festkörper ab.

$$E_{kin} = h \cdot \nu - E_B^F - \phi_{sp}$$

Da die Austrittsarbeit der Elektronen im Spektrometer (ϕ_{sp}) eine Konstante ist, erhält man durch die Gleichung (2) eine eindeutige Zuordnung zwischen kinetischer Energie der Photoelektronen und der Bindungsenergie der Elektronen im Festkörper.

Die Bindungsenergien der Elektronen vollbesetzter Schalen (Core-Elektronen) sind für jedes Element charakteristisch, so dass die XPS-Spektren qualitative Auskunft über die elementare Zusammensetzung der Festkörperoberfläche liefern. Basierend auf den Intensitäten der Photoelektronenpeaks ist auch eine quantitative Analyse der Probenoberfläche möglich. Mit XPS können alle Elemente ausser Wasserstoff nachgewiesen werden. Ein grosser Vorteil der PES gegenüber der AES besteht darin, dass in vielen Fällen aufgrund der «Chemischen Verschiebung» (Chemical shift) Aussagen über den Oxidationszustand der identifizierten Elemente gemacht werden können. Unter der chemischen Verschiebung versteht man die Änderung der Bindungsenergie der Elektronen einer bestimmten Atomsorte, hervorgerufen durch chemisch nicht äquivalente Bindungszustände.

Ein illustratives Beispiel für die Anwendung von XPS ist

in Abb. 6 dargestellt. Es handelt sich um eine Oxidationsstudie, welche an einer intermetallischen FeTi-Verbindung durchgeführt wurde [16]. Die nach verschiedener Sauerstoff-Exposition aufgenommenen Spektren zeigen, dass unter den gegebenen Bedingungen lediglich das Titan nicht aber das Eisen oxidiert wird. Die selektive Oxidation von intermetallischen Verbindungen bietet neue Möglichkeiten der Herstellung von trägergebundenen Metallkatalysatoren hoher Dispersion [17].

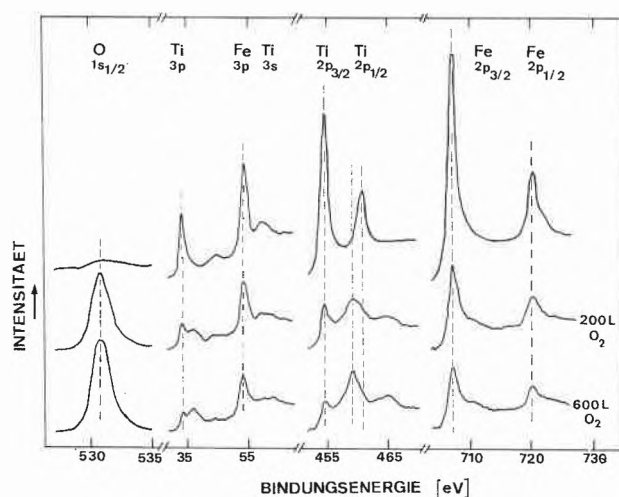


Abb. 6: XPS-Spektren einer intermetallischen FeTi-Verbindung, bei unterschiedlicher Sauerstoffexposition ($1 \text{ Langmuir (L)} = 1.33 \cdot 10^{-4} \text{ Pa.s}$).

Neben der chemischen Verschiebung kann insbesondere bei Übergangsmetallen eine Änderung der Peaklagen durch die sogenannte Multipllett-Aufspaltung hervorgerufen werden. Sie tritt bei Festkörpern auf, deren Ausgangszustand durch nicht voll besetzte Orbitale und damit ungepaarte Spins charakterisiert sind und ermöglicht einen gewissen Einblick in die elektronische Struktur dieser Festkörper. Bei trägergebundenen Metallkatalysatoren wird die Anwendung der Multipllett-Aufspaltung zur Interpretation der Spektren oft schwierig, dennoch kann sie in bestimmten Fällen wichtige Aufschlüsse bezüglich der Bindungszustände liefern.

Aufgrund der geringen Austrittstiefe der in Festkörpern erzeugten Photoelektronen beträgt die bei der PES erfasste Schichtdicke in der Regel nur einige Angström, so dass analog wie bei AES durch Kombination mit Ionenätzen Tiefenprofile gemessen werden können.

Der Anwendungsbereich von XPS [18] für die Untersuchung industrieller Katalysatoren deckt sich weitgehend mit demjenigen der AES. Gegenüber der AES weist die XPS jedoch zusätzliche Möglichkeiten bezüglich der Information über die Bindungszustände auf, so haben XPS-Untersuchungen unter anderem wesentlich zum Verständnis der Metall-Trägerwechselwirkung beigetragen [19].

Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS)

Bei der Sekundärionen-Massenspektroskopie [20] wird die Festkörperoberfläche mit Edelgasen sehr geringer Stromdichte beschossen und der ionisierte Anteil der abgetragenen Atome und Moleküle (positive und negative Sekundärionen) mit einem Massenspektrometer gemessen.

Beim Beschuss des Festkörpers mit Primärionen von Energien im keV-Bereich treten verschiedene Wechselwirkungsprozesse auf. Ein geringer Teil der Primärionen wird reflektiert, während der Rest unter Abgabe von Energie in das Festkörpergitter eindringt und das Abspalten von neutralen Atomen, die Emission von Photonen, Sekundärelektronen sowie positiven und negativen Sekundärionen verursacht.

Stark vereinfacht kann der Ionenemissionsprozess in folgende Schritte unterteilt werden: I. Energietransfer der Primärionen zur Festkörperoberfläche, II. Ionisierung und Abtrennung von Oberflächenpartikeln, III. Elektronenaustausch zwischen emittierten Partikeln und der Oberfläche.

Mit SIMS können sowohl Atome (inklusive Wasserstoff!) wie auch chemische Verbindungen durch ihre Fragmentionen nachgewiesen werden und die Nachweisempfindlichkeit übersteigt jene von EPMA, ESCA und AES bei weitem. Zudem ist SIMS von den erwähnten Methoden diejenige mit der grössten Oberflächenspezifität, da im wesentlichen nur die oberste Atomlage des Festkörpers analysiert wird. Analog wie bei AES und ESCA ist das Messen von Tiefen-Konzentrationsprofilen möglich.

Grosse Bedeutung hat SIMS bei der Untersuchung oxidischer Katalysatoren sowie bei der Oxidation von Metallen, bzw. deren Wechselwirkung mit Sauerstoff erlangt. Insbesondere ermöglicht SIMS die direkte Bestimmung der Wertigkeit an Oberflächenverbindungen beteiligter Metallkationen.

Neben der Bedeutung zur Charakterisierung von Katalysatoroberflächen ist vor allem die Möglichkeit der Untersuchung von Reaktionsabläufen mit SIMS von Interesse. Ein illustratives Beispiel für eine solche Untersuchung stellt die Arbeit von *Benninghoven* [21] dar, in welcher die Oxidation von Äthylen an einem industriellen Silberkatalysator mit SIMS betrachtet wurde. Dabei wurden an der Oberfläche des Katalysators die Bildung von Hydroxiden, Cyaniden, Nitraten, Chloriden und Sulfaten sowie einer Reihe von Fettsäuren nachgewiesen.

Trotz der relativ aufwendigen und komplexen Auswertung, welche SIMS-Messungen erfordern, ist anzunehmen, dass in der Zukunft SIMS vermehrt für die Untersuchung industrieller Katalysatoren bzw. heterogener Reaktionen angewendet wird.

Schlussbemerkungen

Neben den in der Übersicht behandelten Methoden existieren verschiedene andere Charakterisierungsmethoden (z. B. Mössbauer-Spektroskopie, magnetische

Suszeptibilitätsmessung, Elektronendiffraktion, hochauflösende Röntgenspektroskopie usw.), welche jedoch vor allem in der Katalyse-Grundlagenforschung und weniger für die Untersuchung industrieller Katalysatoren angewendet werden. Einen Einblick in die Vielfalt dieser Charakterisierungsmethoden vermittelt die Buchserie «Experimental Methods in Catalytic Research» [22, 23].

Die Bedeutung der Charakterisierung von Katalysatoren kann kaum überschätzt werden, schafft sie doch die Basis zum Verständnis der Beziehung zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften der katalytisch wirksamen Festkörper und ihrem Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten.

Trotz der Vielzahl an verschiedenen brauchbaren Katalysatorcharakterisierungsmethoden bleibt auf diesem Gebiet noch viel zu tun, insbesondere sollten vermehrt Methoden erarbeitet werden, welche die Untersuchung des Katalysators unter Reaktionsbedingungen ermöglichen.

Zusammenfassung

In den letzten zwei Jahrzehnten hat sowohl die Zahl, wie auch die Komplexität der experimentellen Methoden zur Charakterisierung von industriellen Katalysatoren zugenommen. In der vorliegenden Übersicht werden die physikalischen Grundlagen, wie auch die Anwendungsmöglichkeiten der wichtigsten dieser Katalysator-Charakterisierungsmethoden betrachtet.

Teil I [24] der Übersicht umfasst die Gasadsorptionsmethoden, die Pyknometrie und die Porosimetrie.

Teil II [25] gibt Einblick in die Röntgendiffraktometrie, die Temperaturprogrammierte Desorption und -Reduktion, sowie die Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse.

In Teil III werden die Elektronenmikroskopie sowie die für die Katalysatorcharakterisierung wichtigsten spektroskopischen Methoden behandelt. Es sind dies die Elektronenstrahl-Mikroanalyse, die Auger- und Photoelektronenspektroskopie sowie die Sekundärionen-Massenspektroskopie.

Dank

Der Autor dankt den Herren A. Seiler (XPS), Dr. J. Sommerauer (EPMA) und P. Wägli (REM) für die wertvolle experimentelle Unterstützung.

PD Dr. A. Baiker, Techn. Chem. Laboratorium ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

Literatur

- 1 D. K. Bowen und C. R. Hall: *Microscopy of Materials*. Macmillan Press, London 1975.
- 2 P. J. Gundry und G. A. Jones: *Elektron Microscopy in the Study of Materials*. Edward Arnold, London 1976.
- 3 S. F. Adler und J. J. Keavney: *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 208.
- 4 J. F. F. Scholten und A. Van Montfoort: *J. Catal.* 1 (1963) 85.
- 5 J. R. Fryer: *The Chemical Applications of Transmission Electron Microscopy*. Academic Press, London 1979.
- 6 M. L. Hair: *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*. Marcel Dekker, New York 1967.
- 7 W. N. Delgass, G. L. Haller, R. Kellermann und J. H. Lunsford: *Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis*. Academic Press, New York 1979.
- 8 J. H. Lunsford: *Adv. Catal.* 22 (1971) 265.
- 9 L. S. Birks: *Electron Probe Microanalysis*. J. Wiley & Sons, New York 1971.
- 10 G. R. Purdy und R. B. Anderson, in: Ref. [23], Vol. II.
- 11 A. Pentenero: *Catal. Rev.* 5 (2) (1971) 199.
- 12 P. W. Palmberg et. al.: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Physical Electronics Industr. Inc., Edina 1972.
- 13 G. E. Mc. Guire: *Auger Electron Spectroscopy Reference Manual*. Plenum Press, New York 1979.
- 14 C. C. Chang, in P. F. Kane, G. R. Larrabee (Eds.): *Characterization of Solid Surfaces*. Plenum Press, New York 1972, S. 509.
- 15 N. C. Mc. Donald, in D. Beaman und B. Siegel (Eds.): *Electron Microscopy, Physical Aspects*. John Wiley, New York 1974, S. 431.
- 16 P. Charpié, Diplomarbeit ETH, 1980, Gruppe Prof. H. C. Siegmann, ETHZ.
- 17 L. Schlapbach, A. Seiler und F. Stucki: *Mat. Res. Bull.* 14 (1979) 785.
- 18 W. N. Delgass, T. R. Hughes und Ch. S. Fadley: *Catal. Rev.* 4 (2) (1970) 179.
- 19 A. Wolberg, J. L. Agilvie und J. F. Roth: *J. Catal.* 19 (1970) 86.
- 20 P. T. Dawson und P. C. Walker in Ref. [23] Vol. III:
- 21 A. Benninghoven: *Surface Sci.* 28 (1971) 541.
- 22 R. B. Anderson: *Experimental Methods in Catalytic Research*. Vol. I, Academic Press, New York 1968.
- 23 R. B. Anderson und P. T. Dawson: *Experimental Methods in Catalytic Research*, Vol. II und III, Academic Press, New York 1976.
- 24 A. Baiker: *Chimia* 35 (1981) 408.
- 25 A. Baiker: *Chimia* 35 (1981) 440.
- 26 C. Adams, H. Benesi, R. Curtis und R. J. Meisenheimer: *J. Catal.* 1 (1962) 336.

Neues aus der Chemie

IUPAC-Commission II.1 on Atomic Weights and Isotopic Abundances

At the 31st IUPAC General Assembly held in Leuven, 26–29 August 1981, the following changes in the recommended values for atomic weights were approved:

Hydrogen	from	1.0079 ± 1	to	1.00794 ± 7
Silver	from	107.868 ± 1	to	107.8682 ± 3
Lutetium	from	174.967 ± 3	to	174.967 ± 1

A discussion of the reasons for these changes and the detailed Table of Standard Atomic Weights will appear in the Commission's full report to be published in the *Journal of Pure and Applied Chemistry*. The Commission's Table on Isotopic Abundances of the Elements will accompany this report.

IUPAC should Focus its Resources on fewer Projects to meet Major Needs of the Chemical Community, Prof. Zollinger Recommends at General Assembly

At the IUPAC General Assembly, held August 25th–September 2nd, retiring President Zollinger recommended that IUPAC Commissions concentrate their efforts on those projects having the greatest importance and impact. Speaking to the IUPAC Council (consisting of representatives of IUPAC's 44 national member bodies), he proposed that five Commissions be dissolved, or their activities suspended until a specific programme of more constructive projects can be presented. President Zollinger's proposals were based upon an extensive evaluation of projects undertaken by IUPAC during the last 7–8

years. For this assessment, Prof. Zollinger, Vice-President Nagakura and Secretary-General Ourisson examined annual reports of IUPAC Divisions, Commissions and Committees, each Commission's published reports and their listings of current projects. Published reports were also evaluated independently by industrial chemists in seven countries from IUPAC's Committee on Chemistry and Industry. The three IUPAC officers then discussed their initial impressions with the President of each IUPAC Division. In cases where the evaluators received negative responses, they consulted independent experts with an international reputation in the respective subject areas. The evaluation had been prompted by the IUPAC Council decision two years ago (at the 1979 General Assembly in Davos, Switzerland) to reduce IUPAC expenditures in 1981 by US\$100 000. After numerous informal discussions, Prof. Zollinger had concluded that this Council decision was not simply financial in nature, but reflected a dissatisfaction with inefficiency with which projects were undertaken, the excessively long periods which elapsed before projects were completed, inadequate re-orientation of IUPAC resources towards solving new and pressing problems, and involvement of too few chemists in IUPAC work.

The primary goal of the intensive evaluation of IUPAC projects, Prof. Zollinger emphasized, was not simply to improve the financial position of IUPAC, but to increase the quality of its work, the efficiency with which it is carried out, and to maintain the IUPAC label as a hallmark of scientific and technological quality. He is convinced that IUPAC would be in a better position to obtain financial support from its national member organizations, Company Associates and international organizations (such as UNESCO) if it could demonstrate convincingly that its money was spent with greater efficiency.

Presenting the findings of the evaluation, Prof. Zollinger states that "we learned that IUPAC's activities in many fields are highly regarded internationally. On the other hand, we also learned that some work holds little or no interest for chemists apart from members of the respective Commission and that other work of IUPAC is published late, often years after the time it was needed by the chemical community ... Too many of the so-called 'current projects' were begun 5 or more years in the past and finally disappeared without comment from (annual) reports and lists (of current projects)."

"We work on too many projects with insufficient intensity", Prof. Zollinger concludes. "It is better to concentrate on a smaller number of problems, and to work on them for a shorter period of time and in a qualitatively more profound way." However, he notes that some IUPAC bodies have been extremely active, and responded to contemporary problems of great importance. As one example, Prof. Zollinger points to the Committee on Teaching of Chemistry, whose members have directed their efforts towards helping chemistry teachers in developing countries and towards improving the quality of chemistry teaching in industrialized countries. He also cited the efforts of IUPAC's CHEMRAWN (*Chemical Research Applied to World Needs*) Committee, and enthusiastically supports the convening of a second CHEMRAWN conference, dealing with Chemistry and World Food Supplies, to be held in December 1982 in the Philippines.

In order to open IUPAC to wider participation by chemists throughout the world, Prof. Zollinger endorsed a plan that would allow individual chemists to become IUPAC "affiliate" members through their national science academies or chemical societies, and to invite Presidents of national chemical societies to meet informally at IUPAC General Assemblies. He also urges that IUPAC develop closer relations with the World Health Organization (WHO), the United Nations Educational Scientific & Cultural Organization (UNESCO), and the new International Organization of Chemical Sciences in Development (IOCD).

Martin Gellender

Der Chemiker im öffentlichen Dienst

Der weitaus grösste Teil der Chemiker ist in der Industrie beschäftigt. Dennoch gibt es ihn, den Chemiker im öffentlichen Dienst. Je mehr die staatlichen Aufsichtsfunktionen zunehmen, desto häufiger werden Chemiker hier benötigt.

Die grösste Gruppe unter ihnen sind ohne Zweifel die Lebensmittelchemiker. Ihre Dienstleistungen sind notwendig, um den Verbraucher vor gesundheitsschädlichen oder verfälschten Lebensmitteln zu schützen. Chemiker im öffentlichen Dienst findet man aber auch in gerichtsmedizinischen Instituten, Gewerbe- und Gewässer-Aufsichtsamtern und Umweltschutzbehörden sowie in einer Reihe weiterer staatlicher Einrichtungen. Auch hier sind sie als Sachverständige zur Beratung der Behörden eingesetzt. Dagegen findet man in kommunalen Verwaltungen und Ministerien nur sehr selten Chemiker als Referenten für stofflich relevante Aufgabengebiete.

Das Bundesland Nordrhein-Westfalen hat vor zehn Jahren den sogenannten «Amtschemiker» geschaffen, womit es wohl die Gleichrangigkeit des Chemikers im öffentlichen Dienst mit dem Amtsarzt und Amtstierarzt zum Ausdruck bringen wollte. Es hatte sich nämlich herausgestellt, dass gerade in industriellen Ballungsgebieten auch die Kommunen auf die Beratung durch Chemiker nicht verzichten können, die darüberhinaus gewisse administrative Entscheidungsbefugnisse besitzen. Diese Amtschemiker sind derzeit sämtlich Bedienstete von staatlichen oder kommunalen Untersuchungsämtern, wo sie die apparativen Voraussetzungen für ihre Tätigkeit vorfinden.

Man hat es hier verstanden, den Chemiker in stofflichen Fragen direkt in die Verantwortung zu nehmen, die heute zumeist noch von Amtsärzten oder sonstigen, fachlich weniger zuständigen Personen wahrgenommen wird. Offensichtlich hat man erkannt, dass sinnliche Beurteilungen in einem industriell hochentwickelten Staat alleine nicht mehr ausreichen.

Auch wenn unsere Umweltprobleme immer mehr ihre stoffliche Qualität erkennen lassen, hat es der Chemiker im öffentlichen Dienst nicht immer leicht, sich Gehör zu verschaffen. Zahlenmäßig wenig repräsentativ wird er vielmehr oft von Juristen, Ärzten und Tierärzten als Hilfskraft verstanden, der man sich nötigenfalls bedient. Nicht selten ist er lediglich der Lieferant von Analyseergebnissen, die dann jedoch von anderen beurteilt und unterschrieben werden.

Auch auf dem Gebiet der Lebensmitteluntersuchungen, das in sich wohl als am geschlossensten bezeichnet werden darf, ist das nicht viel anders. So ist in einem Gesetz zum Vollzug des Lebensmittelgesetzes eines Bundeslandes der Lebensmittelchemiker nicht einmal genannt, während die gesamte amtliche Kontrolle der Lebensmittel und auch der Bedarfsgegenstände und Kosmetika in Händen der Amtstierärzte liegt, die dementsprechend auch fachliche Begutachtungen z.B. von Schokolade- und Brotfabriken durchführen.

War es nun Einsicht oder Euphorie für eine junge Wissenschaft, als man vor etwa 100 Jahren begann, die Bearbeitung stofflich relevanter Fragen Chemikern zu übertragen, oder ist es Kurzsichtigkeit, wenn man sie in einer Zeit zunehmender Spezialisierung zu verdrängen sucht? Ist es nicht geradezu gefährlich und dumm, wenn man die Lösung stofflicher Probleme solchen Personen zuzuschieben versucht, die hierin nicht ausgebildet sind? Man sollte endlich begreifen, dass die Umwelt-Probleme unserer Zeit, die zum grossen Teil erst durch die Fortschritte in der analytischen Chemie aufgedeckt worden sind, nur im Zusammenspiel von Fachkräften gelöst werden können, von denen jeder das vollverantwortlich tut, was er gelernt hat. Hier den Chemiker auszuklammern oder auch nur als Hilfskraft einzusetzen, könnte sich eines Tages für unsere Gesellschaft als schwerer Fehler erweisen. Es ist daher ein wichtiges Anliegen der GDCh, immer wieder auf die Bedeutung des Chemikers für unsere Gesellschaft hinzuweisen und darauf zu dringen, dass Problemstellungen stofflicher Natur unter der Leitung von Chemikern bearbeitet und beurteilt werden.

GdCh

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Dutler Remo, dipl. Chem. HTL, Hof, 9400 Rorschacherberg
Schmid René Max, dipl. Ing. Chem. ETH, Margarethenstrasse 50, 4102 Binningen

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

Chronik

Dr. Willy Leimgruber † 1930–1981



Nach einem arbeitsreichen und wissenschaftlich schöpferischen Leben erlag Dr. *Willy Leimgruber* am 8. Juli 1981 in Montclair, New Jersey (USA) einer Herzattacke. Mit seiner Frau, seinen beiden Kindern und seinen Angehörigen sind auch seine Freunde, Kollegen und Mitarbeiter von seinem Tode tief betroffen.

Willy Leimgruber verbrachte seine Jugend in Zürich. Nach Besuch der kantonalen Oberrealschule trat er 1950 in die

Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich ein, wo er im Jahre 1955 das Diplom als Ingenieur-Chemiker erwarb. Vier Jahre später promovierte er mit Arbeiten zur Synthese von Colchicin, die er unter der Leitung seines späteren Freundes Professor Albert Eschenmoser ausführte. Während seines anschließenden 1½-jährigen Aufenthalts an der Harvard University arbeitete Dr. Leimgruber in der Gruppe von Professor *Woodward* an der Totalsynthese des Chlorophylls. Die Arbeiten mit Professor Albert Eschenmoser und Professor *Woodward* haben wohl viel zu seiner besonderen Neigung zur Chemie der Naturstoffe beigetragen.

1960 trat er in die chemische Forschungsabteilung der Firma Hoffmann-La Roche in Nutley, New Jersey ein. Dank seinen aussergewöhnlichen Leistungen wurden Dr. Leimgruber in rascher Folge zunehmend anspruchsvollere Aufgaben übertragen und anfangs 1973 wurde er mit der Leitung der gesamten chemischen Forschung betraut. Er war Mitglied der «American Chemical Society», gehörte der «Schweizerischen Chemischen Gesellschaft» an und wurde in die Redaktionskomitees der «Organic Reactions» und der «Medicinal Research Reviews» gewählt.

Willy Leimgruber war ein gewinnender, aktiver Mensch; besonders stark ausgeprägt waren seine Bemühungen um Fairness und Gerechtigkeit. Er erwarb sich viele treue Freunde. Im Kreise seiner Familie und seiner Freunde fand er dank seiner fröhlichen Natur immer wieder Erholung und Entspannung bei Wintersport, Schachspiel, Tennis oder einer guten Operauführung.

Dr. Leimgruber war ein vielseitiger und kreativer Wissenschaftler. Die folgende Auswahl aus Publikationen und Patenten beschreibt seine wichtigsten Arbeitsgebiete:

Dr. Leimgruber klärte die chemische Struktur des Anthramycins und des Myxins auf und schuf Totalsynthesen dieser Antibiotica. Er war massgebend beteiligt an der Synthese des pflanzlichen Wachstumsregulators Rhizobitoxin. Eine von ihm entwickelte neue Indolsynthese – die seinen Namen trägt – ermöglicht die Herstellung bisher nicht zugänglicher Tryptophanderivate. In unermüdlicher Suche nach neuen Analgetica erforschte er die Synthese von Morphinanen und Benzomorphanen mit verringertem Suchtpotential. Eine besonders schöne Arbeit stellen seine Studien der Ninhydrinreaktion zur Bestimmung primärer Amine und der Aufklärung des fluorogenen Prinzips dar. Diese Arbeiten kulminierten in der Synthese des Fluorescamins, eines neuartigen Reagenz' für die fluorometrische Bestimmung von primären Aminen, Aminosäuren, Peptiden und Proteinen im Picomolbereich. Die Synthese von Pyridoxin und seine wertvollen Beiträge zur Thiaminsynthese bewiesen seine Fähigkeiten, auch Probleme technischer industrieller Prozesse erfolgreich zu lösen.

Trotz zunehmender Belastung durch Verwaltungspflichten behielt Dr. Leimgruber immer ein grosses Interesse für alle Aspekte der Chemie und der Forschung. Mit seiner scharfen Intelligenz, seiner besonderen Gabe zur objektiven Analyse, seiner Liebe zur Forschung und seinem ansteckenden Enthusiasmus schuf er die Grundlage für eine erfolgreiche Forschungsabteilung, die ihm viel Dank schuldet.

Seine Freunde haben durch seinen Tod einen aufrechten, liebenswerten Menschen verloren, die Chemie einen begeisterten, kompetenten Wissenschaftler und Roche einen wertvollen Mitarbeiter und Ratgeber.

G. Saucy, A. Kaiser

Ehrungen – Ernennungen

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Prof. Dr. *Joachim Meissner*, Ordinarius für Polymer-Physik, ist in Anerkennung seiner wissenschaftlichen Arbeit zum Associate Member des International Committee on Rheology gewählt worden.

Prof. Dr. *Theodor Koller*, Ordinarius für Zellbiologie, ist zum Mitglied der Society of Scholars der Johns Hopkins University in Baltimore (USA) gewählt worden.

Mit der Wahl werden ehemalige Postdoktoranden der Johns Hopkins Universität geehrt, welche sich durch besondere Leistungen auf ihrem Gebiet der Wissenschaft verdient gemacht haben. Prof. Koller entwickelte insbesondere neue Verfahren zur direkten elektronen-mikroskopischen Beobachtung der Interaktion zwischen Desoxyribonukleinsäure (DNS) und verschiedenen Proteinmolekülen. Diese neuen Techniken werden dazu verwendet, um Aufschluss darüber zu erhalten, wie Informationen von der Desoxyribonukleinsäure auf die Ribonukleinsäure übertragen werden.

Spedding-Preis 1981

Anlässlich der diesjährigen Internationalen Konferenz für Seltenereisforschung in Missouri-Rolla, USA, ist *Georg Busch*, emeritierter Professor am Laboratorium für Festkörperphysik der ETHZ, der Frank H. Spedding-Award verliehen worden.

Bei der Suche nach magnetischen Halbleitern hat Busch, zusammen mit einem namhaften Mitarbeiterstab, die Synthese von Verbindungen der Seltenen Erden sowie die Erforschung ihrer physikalischen Eigenschaften in Angriff genommen und wesentliche Ergebnisse hervorgebracht. Die 14 Elemente der Seltenen Erden weisen ausgeprägte magnetische und spektroskopische Eigenschaften auf. Ihre Verbindungen und Legierungen gewinnen in letzter Zeit immer mehr wissenschaftliche und technische Bedeutung.

Der Bundesrat hat Dr. *Klaus Mosbach* (1932), schwedischer Staatsangehöriger, zurzeit Professor für Biotechnologie an der Universität Lund (Schweden), auf den 1. April 1982 zum ordentlichen Professor für Biotechnologie an der ETHZ gewählt. – PD Dr. *Caspar Wenk* (1944) wurde zum Assistenzprofessor für Ernährungslehre an der ETHZ gewählt.

25 Jahre Laboratorium für Biochemie der ETH Zürich

Am 30./31. Oktober 1981 feierte das Laboratorium für Biochemie der ETHZ an der Universitätsstrasse 16 sein 25jähriges Bestehen. An der Feier fanden verschiedene wissenschaftliche Vorträge sowie Institutsbesichtigungen für ehemalige Absolventen und interessierte Wissenschaftler statt. Nobelpreisträger Prof. Dr. *Christian De Duve* (Bruxelles) sprach zum Thema «Some Applications of the Lysosome Concept», während Prof. Dr. *Alfred Pletscher* (Basel), Präsident des Stiftungsrates des Schweizerischen Nationalfonds, zum Thema «Transport Systems and Receptors for Neurotransmitters in Blood Platelets» einen Vortrag hielt. Mit Kurzvorträgen früherer und jetziger Mitglieder des Instituts klang der Tag am Laboratorium für Biochemie der ETH Zürich aus.

Die ETH Zürich führt seit 1962 im Rahmen der Abteilung für Naturwissenschaften einen Studiengang, der zum Diplom in Biochemie führt. Jährlich diplomieren etwa 20 Studenten in diesem Fach. Biochemievorlesungen und zum Teil auch Praktika werden aber auch von Studenten der Bereiche Pharmazie, Landwirtschaft, Naturwissenschaften (z. B. Biologen, Mikrobiologen, Zellbiologen) und Chemie besucht. Das Schwergewicht der Forschung liegt auf dem Gebiet der Biochemie der Membranen und des Sauerstoffes.

Gegenwärtig sind am Laboratorium für Biochemie, dessen Vorsteher z. Z. Prof. Dr. *Kaspar Winterhalter* ist, rund 60 Personen beschäftigt, darunter 3 Professoren. Ungefähr die Hälfte der Assistenten- bzw. Laborantinnenstellen werden vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung finanziert.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 14. Januar 1982: Prof. Dr. *J. Meinwald* (Cornell University, Ithaca), Insects as Natural Products Chemists. (Um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel.)

Berner Chemische Gesellschaft. 6. Januar 1982: Prof. Dr. *E. Heilbronner* (Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel), Gibt es Walsh-Orbitale? – 20. Januar 1982: Prof. Dr. *C. W. Jefford* (Département de chimie organique, Université de Genève), How Dioxygenases Work. An Organic Chemist's View. (Jeweils um 16.30 Uhr im Hörsaal 16, Erdgeschoss Nordblock der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, Bern.)

Biochemische Vereinigung Bern. 18. Dezember 1981: Dr. *F. Hesford* (Med.-chem. Institut Bern), Human erythrocyte membrane galactosyltransferase: role in glycoprotein biosynthesis and

active site orientation. – 15. Januar 1982: Dr. *H. U. Lutz* (ETH Zürich), Funktion von Autoantikörpern beim Zellaltern und Zellersatz. – 20. Januar 1982: Prof. Dr. *T. K. Li* (Indiana University, USA), Human liver alcohol dehydrogenase. (Jeweils um 16.30 Uhr im Hörsaal des med.-chem. Institutes, Bühelstrasse 28, 3012 Bern.)

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 20. Januar 1982: Prof. Dr. *R. Poilblanc* (Centre de la Recherche Scientifique, Laboratoire de chimie de coordination, F-31030 Toulouse-Cedex), Contribution à l'analyse de la coopérativité des sites réactionnels dans diverses structures homo- et hétéro-polymétalliques. (Um 17.15 Uhr im Auditoire C, Collège propédeutique, Université de Lausanne-Dorigny.)

Chemische Gesellschaft Fribourg. 12. Januar 1982: Prof. Dr. *H.-J. Güntherodt* (Institut für Physik, Universität Basel) – Metallische Gläser – 19. Januar 1982: Prof. Dr. *Hans H. Brintzinger* (Fachbereich Chemie, Universität Konstanz), Cyclopentadienyl-Metallkomplexe als Reaktionsvermittler bei Wasserstoff- und Sauerstoff-Transferreaktionen. (Jeweils um 17.15 Uhr im Chemiegebäude der Universität Fribourg, Péroilles.)

Chemische Gesellschaft Zürich. 13. Januar 1982: Prof. Dr. *M. U. Dütsch* (Laboratorium für Atmosphärenphysik ETHZ), Die Atmosphärische Ozonschicht und ihre mögliche Beeinflussung durch den Menschen. – 20. Januar 1982: Prof. Dr. *D. Menzel* (Physik-Departement Technische Universität München), Adsorptionsschichten auf Metalloberflächen. (Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal CAB D2 des Chemiealtbaus der ETH, Universitätsstrasse 6, 8092 Zürich.)

Kolloquium für Photographie und Bildverarbeitung Zürich. 7. Januar 1982: *E. Schulthess* (Zürich), Swiss Panorama. 360°-Luftpanoramen – Warum und wie? (Um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C3, Clausiusstrasse 26, Zürich.)

Les Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique 1982,

organisées par les Associations suisses et françaises d'analyse thermique et de calorimétrie, auront lieu les 29 et 30 mars 1982 à l'Université de Genève.

Programme:

- Etude des transitions de phases
- Applications de la Calorimétrie à la biologie et à la pharmacologie

Renseignements: Dr. P. Tissot, Chimie Appliquée, Sciences II, 30, quai E. Ansermet – tél. (022) 21 93 55, int. 2407

Buchbesprechungen

Lehrbuch der organischen Chemie

19., völlig neubearbeitete Auflage. Von *H. Beyer* und *W. Walter*. 1981. XXI + 928 Seiten, 132 Abb. und 19 Tabellen. S. Hirzel Verlag Stuttgart. Preis DM 58,-.

Wer sich je mit dem Gedanken befasst hat, die gesamte Organische Chemie in didaktisch geschickter Weise systematisch zu ordnen, weiss, dass dies beinahe unmöglich ist. Im Lehrbuch der organischen Chemie von Beyer und Walter, das jetzt in der 19., von W. Walter überarbeiteten Auflage vorliegt, wird das ganze Stoffgebiet in neun grosse Abschnitte unterteilt: Aliphatische Verbindungen – Alicyclische Verbindungen – Kohlenhydrate – Aromatische Verbindungen – Isoprenoide – Heterocyclische Verbindungen – Aminosäuren, Peptide und Proteine – Enzyme – Stoffwechselfvorgänge. Diese Art der Einteilung ist für ein Lehrbuch ungünstig. So wird beispielsweise die Bildung von Schiff'schen Basen sowohl im Kapitel über aliphatische wie in

dem über aromatische Verbindungen aufgeführt. Pyrrol findet man bei den Heterocyclen und nicht im Kapitel der Aromaten; dort fehlt der Hinweis auf Heteroaromaten. Und warum sind die Enzyme nicht ins Kapitel der Proteine eingefügt worden? Diese Einteilung nach äusseren Kriterien und nicht nach chemischen Prinzipien ist typisch für das Buch. Sie erschwert dem Leser das Erfassen der Zusammenhänge ausserordentlich. Aber gerade diese Zusammenhänge sollte doch ein Lehrbuch vermitteln, um den Chemiestudenten nicht in einem Meer von Tatsachenmaterial ertrinken zu lassen. Überhaupt scheinen die chemischen Prinzipien hier eher im Hintergrund zu stehen. Theoretisch bedeutende Aspekte wie etwa die nucleophile Substitution oder die Diels-Alder-Reaktion werden einfach dort besprochen, wo sie zum erstenmal auftauchen. Dazu sind sie noch in kleinerer Schrift gesetzt als der Rest des Textes!

Dieser eher etwas altmodischen Behandlung des Stoffes steht der Versuch gegenüber, in gewissen Formalismen besonders aktuell zu sein. Das äussert sich z. B. in der Darstellung der π -Elektronen bei Formeln aromatischer Verbindungen: Kreis bei Benzol, «Oval» bei Naphthalin, Sonderdarstellung bei Anthracen, Doppelbindungen bei Indol. Diese inkonsequente Handhabung ist für den Anfänger verwirrend. Systematische Namen stehen im Buch gleichwertig neben Trivialnamen; es ist für den Studenten schwierig, sie auseinanderzuhalten. Dazu kommt noch die von der WHO empfohlene Kurzbezeichnung für Arzneimittel. Das ist ja schön und gut, aber warum müssen gerade diese durch das jedesmal davorgestellte «INN:» und die fette Kursivschrift so stark aus dem Text hervorgehoben werden? Auch die Verwendung von SI-Einheiten ist modern und löblich. Aber deshalb müssen noch lange nicht sämtliche Schmelz- und Siedepunkte neben der Angabe in Grad Celsius mit der absoluten Temperatur in Kelvin versehen werden, mit dem Hinweis, °C sei keine SI-Einheit. Daneben werden nämlich alle Drucke kommentarlos in bar und mbar angegeben, was genausowenig SI-Einheiten sind. Auch hier also eine Inkonsequenz.

Die grosse Stärke des Buches liegt in der enormen Fülle des auf knappem Platz gebotenen Materials. Zu jeder Substanzklasse werden Darstellung (auch technische Verfahren), Eigenschaften und Reaktivität genannt. Bei vielen Verbindungen wird auf ihre Verwendung hingewiesen.

Das Buch hinterlässt einen sehr zwiespältigen Eindruck. Als Lehrbuch für Anfänger kann es nicht empfohlen werden; wohl ist es aber ein geeignetes Nachschlagewerk für erfahrene Chemiker. Für Lehrer und Dozenten kann es eine Hilfe beim Zusammenstellen von Kursen und Vorlesungen sein. *Urs Séquin*

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Se – Selen, Ergänzungsband A3. Hauptredakteur: H. K. Kugler. 1981. 60 Fig., XX + 335 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis gebunden DM 897,-.

Verschiedene Ergänzungsbände für die Elemente der 6. Hauptgruppe sind in den letzten Jahren erschienen. Der vorliegende Band «Selen» Erg. Bd. A3 ist physikalischen und chemischen Eigenschaften des elementaren Selen gewidmet. Mechanische, thermische, magnetische, elektrische und optische Eigenschaften werden in den Kapiteln 13 bis 15 behandelt. Das elektrochemische Verhalten ist im umfangreichen Kapitel 16 beschrieben, wobei vor allem das polarographische Verhalten einen breiten Raum einnimmt. Auf etwa 100 Seiten ist im Kapitel 17 das chemische Verhalten zusammengefasst. Im Kapitel 18 sind alle bekannten Ionen vom Typ Se_n^{x-} und Se_n^{x+} aufgeführt. Die Darstellung des Materials ist klar und übersichtlich. Nomenklaturprobleme ergeben sich bei der Bezeichnung der stabilen kristallinen Modifikation des Selen. Dem Usus in der physikalischen und chemischen Literatur entsprechend wird die Phase in den Kapiteln 13 bis 15 «trigonal» und im Kapitel 17 «hexagonal» genannt. Die Literatur ist bis Ende 1979 ausgewertet. Auffallend ist der hohe Anteil der zitierten Originalliteratur aus sowjetischen Zeitschriften. *Hans U. Güdel*

Chemical Kinetics and Reaction Mechanism

McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry. By *J. H. Espenson*. 1981. X + 218 pages. McGraw-Hill Book Company New York/St. Louis/San Francisco/Auckland/Bogotá/Hamburg/Johannesburg/London/Madrid/Mexico/Montreal/New Delhi/Panama/Paris/São Paulo/Singapore/Sydney/Tokyo/Toronto. Price DM 78,90.

In den letzten vier Jahren sind mehrere neue Kinetik-Lehrbücher erschienen: *G. G. Hammes*, Principles of Chemical Kinetics (1978); *P. C. Jordan*, Chemical Kinetics and Transport (1979); *H. Eyring*, *S. H. Lin* und *S. M. Lin*, Basic Chemical Kinetics (1980) sowie das hier zu besprechende. Diese vier Bücher zeigen eindrücklich die Spannweite der modernen chemischen Kinetik, von Molekularstrahl-Experimenten, über Energietransfer-Mechanismen in der Photochemie zu Reaktionsmechanismen in Lösung. Die ersten drei Bücher geben den physikalischen Aspekten breiten Raum. Ohne diese ganz zu vernachlässigen, befasst sich Espenson's Buch zur Hauptsache mit dem letzteren Aspekt. Sorgfältig auf den elementaren Konzepten aufbauend, beschreibt das Buch sehr pragmatisch den Weg, wie mechanistische Hypothesen aus kinetischen Daten gewonnen werden können. Die Diskussion zahlreicher, oft übersehener Probleme im Umgang mit kinetischen Experimenten, deren Auswertung und Interpretation machen das Buch zu einer sehr gewinnbringenden Lektüre, zumal die diskutierten Beispiele und die Übungsaufgaben aus der klassischen Koordinationschemie, der metallorganischen, der organischen und der Biochemie stammen. Die Präsentation zeugt von der international anerkannten Kompetenz des Verfassers, aber auch von dessen breiter Kenntnis der Literatur auf dem behandelten Gebiet. Die Selbstbeschränkung des Autors auf wenig mehr als 200 Seiten macht das Werk wohl sehr attraktiv als einführendes Lehrbuch, sie erlaubt ihm indessen nicht, darin alles zu geben, was er in seinen Originalarbeiten bieten kann. *W. Marty*

Ratschläge zur Gewichtsreduktion

mit Menüplänen und Nährwerttabellen. Von *R. Wendler* und *M. Landenberger*. 1981. 47 Seiten. Verlag: Schweizerische Vereinigung für Ernährung. Preis Fr. 3.-.

Die schon bisher sehr gefragte Broschüre gleichen Titels liegt nun in neuer Aufmachung auf deutsch und französisch vor. Die Autorinnen, beides Diätassistentinnen, haben die völlig neu bearbeitete Schrift in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. med. *G. Hartmann*, Chefarzt am Kantonsspital Chur, verfasst. Die Menüpläne und die Nährwerttabellen der wichtigsten Nahrungsmittel und Getränke enthalten neben den vertrauten Kalorienwerten auch die entsprechenden Joule-Zahlen. Die Tabellen, für Laien zusammengestellt, können auch dem Chemiker, der (noch) keine Gewichtsprobleme hat, nützlich sein. Die kleine illustrierte Schrift ist zu beziehen bei Schweiz. Vereinigung für Ernährung, Postfach, 3000 Bern 9. *Hs. Nitschmann*

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher

Keine Besprechung

A Bibliography of Ab Initio Molecular Wave Functions. Supplement for 1978–80. By *W. G. Richards*, *P. R. Scott*, *V. Sackwild*, and *S. A. Robins*. Clarendon Press Oxford. 1981.

Emission and Scattering Techniques. By *Peter Day*. D. Reidel Publishing Company Dordrecht/London/Boston. 1981.

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Lambda 5 – ein neues UV/VIS-Spektrophotometer mit Bildschirmanzeige

Das Lambda 5 ist ein neues Bildschirm-UV/VIS-Spektrophotometer aus der Entwicklung und Fertigung des Bodenseewerks Perkin-Elmer in Überlingen.

Mit dem neuen «Soft Key»-Konzept wird die Computertechnik zum grösstmöglichen Vorteil für den Gerätebenutzer angewendet. Die «Soft Keys» sind acht programmunabhängige Funktionstasten, deren Funktionsbeschreibung am unteren Rand des Bildschirms über den Tasten erscheint. Für die verschiedenen Messmethoden ändert sich durch das Programm die Tastenbezeichnung und damit die Funktion. Dadurch ergibt sich eine äusserst einfache Bedienbarkeit des Gerätes, ähnlich wie bei einem Analysengerät, das für nur eine Methode ausgelegt ist.

Die eingebaute *Bildschirmanzeige* hat den Vorteil, dass alle erforderlichen Informationen gleichzeitig angezeigt werden. Es erscheinen jederzeit die wichtigsten Informationen, wie z. B. aktuelle Wellenlänge, aktueller Ordinatenwert, Datum, Uhrzeit, gewählte Methode und Status des Spektrophotometers. Die verschiedenen Bildschirmseiten erscheinen durch einfachen Tastendruck (wie beim Umblättern eines Buches).

Bildschirmseite Methode: Erscheint nach dem Einschalten des Gerätes. Hier wird die gewünschte Betriebsart mit der gewünschten Probenzuführungsmöglichkeit gewählt und das Datum mit der Uhrzeit eingegeben.

Bildschirmseite Parameter: Ermöglicht die Eingabe der Parameter für die gewählte Methode. Die Zeilen-Taste bewegt den Sucher durch die Liste der Parameter. Für jeden Parameter wird eine Auswahl von Zahlenwerten angeboten; zusätzlich können numerische Werte eingegeben werden.

Bildschirmseite Resultat: Zeigt die Messwerte, geordnet nach Probennummern, Zyklus, Abszissen- und Ordinatenwert an.

Die *graphische Spektrendarstellung* erfolgt mit der UV-Datenstation, wobei die Programmpakete PECDS 2, QUANT und COLOR anwendbar sind.

Der neu entwickelte *Printer/Plotter* ist ein schnelles Datenausgabesystem, das für

die Spektroskopie optimiert wurde. Die Spektren werden als kontinuierliche Linien registriert, wobei schnelle Änderungen des Ordinaten Signals im Speicher des Printer/Plotters zwischengespeichert werden und damit eine Verzerrung des Spektrums ausschliessen. Die Bezifferung der Abszisse und Ordinate sowie die Geräte-Parameterliste kompetiert das Analyseergebnis zusammen mit dem Spektrum. Bei der Verfolgung von Kinetik drückt der Printer/Plotter den Reaktionsverlauf und/oder drückt die numerischen Messdaten nach Küvetten- und Zyklusnummer aus.

Das neue Lambda 5 UV/VIS-Spektrophotometer mit dem «Soft-Key»-Konzept und der Bildschirmanzeige macht dieses Gerät zum «persönlichen» Instrument jedes Analytikers. **Leserdienst 12**

Ein neues tragbares Feuchte- und Temperatur-Messgerät

Ein bekannter Hersteller von Feuchte- und Temperatur-Messgeräten hat ein neues Gerät höchster Genauigkeit auf den Markt gebracht, welches sowohl in der Produktion, wie auch im Labor erfolgreich eingesetzt werden kann. Die Anzeige der Feuchte und Temperatur erfolgt direkt in % rF respektiv °C über eine LCD-Anzeige. Der Messbereich ist 0 ... 100 % rF respektiv -20 ... 80 °C, die kleinste Anzeigeeinheit 1/10 % rF respektiv 1/10 °C.



Es können alle vom Hersteller gelieferten Messgeber an das Gerät angeschlossen werden. Dabei werden Genauigkeiten des gesamten Systems (Messgeber und Gerät), auch bei Feuchten von nahezu 100 %, von besser als $\pm 1\%$ rF erreicht. Eine elektronische Temperaturkompensation korrigiert automatisch den Feuchte-Fehler, der sich normalerweise bei ändernden

Temperaturen ergäbe. Deshalb behält das Messsystem seine Genauigkeit auch bei extremen Einsatzverhältnissen z. B. in Obst- und Gemüselagerhäusern (90 ... 98 % rF, 0 ... 4 °C) oder in Trocknungsprozessen (Anfangsfeuchte 95 % rF, Endfeuchte 15 % rF bei Temperaturen von 60 °C).

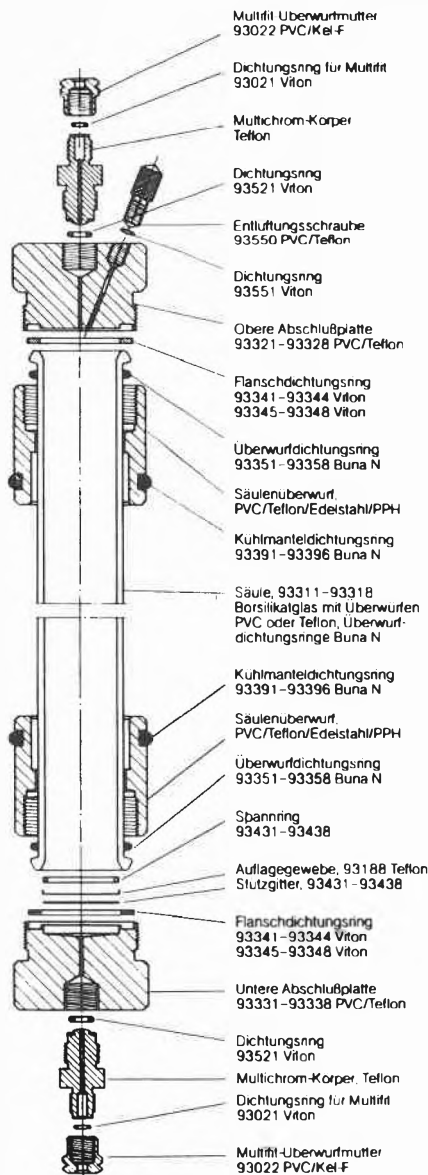
Das Gerät wird vom Hersteller mit den entsprechenden Messgebern, vor allem für die Erfassung der Materialfeuchte empfohlen, so z. B. für Stichprobenmessungen von pulver- und granulatförmigen Schüttgütern, Stapelwaren, Ballen oder in der Lebensmitteltechnologie für die Bestimmung der Wasseraktivität (a_w -Wert). Der wahlweise Akku/Netz-Betrieb erlaubt den Netz-unabhängigen Einsatz für mehrere Stunden. **Leserdienst 13**

Säulen für die Flüssigkeits-Chromatographie

Ein umfangreiches Programm von Chromatographie – Säulen für analytische und präparative Zwecke, mit und ohne Kühlmantel, geeignet für alle Lösungsmittel, für Drücke bis zu 10 bar.

Die Glaskörper sind aus Borsilikatglas, beidseitig angeflanscht und tragen zwei feste Überwürfe mit den dazu gehörigen Dichtungsringen. Bei den grössten Weiten: Grösse 7 (75 mm) und Grösse 8 (100 mm) tragen die beiden Überwürfe Gewindebolzen aus V2A und werden mittels Muttern gegen die Abschlussplatten mit Gewinden versehen und damit zusammengeschraubt. Ausserdem tragen die Überwürfe dort die Kühlmantel-Dichtungsringe.

Die mit Flüssigkeit (Lösungsmittel) in Berührung kommenden Teile der Säule, die oberen und unteren Abschlüsse sind normalerweise aus PVC gefertigt. Beim Arbeiten mit Flüssigkeiten, gegen welche dieser Werkstoff unbeständig ist, können Abschlüsse aus PTFE eingesetzt werden. Zum Umrüsten der Säule benötigt man also nur diese beiden Austauschteile. Damit erhält man schon mit den normalen Überwürfen aus PVC ansehnliche Lösungsmittelbeständigkeit. Bei längerem Arbeiten mit besonders gegen PVC aggressiven Medien wie Chloroform, Dimethylformamid etc. ist es nötig, die Glaskörper mit Überwürfen aus Teflon zu verwenden.



Für alle Multichrom-Säulen-Modelle sind passende Ventile erhältlich. Multichrom-Verteilerstempel führen die Flüssigkeit direkt an die Oberfläche des Adsorbens heran. Erst dadurch wird es möglich, kontinuierliche oder diskontinuierliche Elutions-Gradienten reproduzierbar und ohne störende Vermischung aufzugeben. Auch zur direkten Probeaufnahme ohne kunstvolles Pipettieren und überhaupt zur Automatisierung des chromatographischen Geschehens werden die Verteilerstempel benötigt. **Leserdiens 14**

Inkubations-Schüttelschrank «Clim-O-Shake» Typ ISF-4-V

Allgemeines

Der «Clim-O-Shake» Typ ISF-4-V ist ein Inkubationsschrank zur Aufnahme von maximal 4 Schüttelheiten, die voneinander unabhängig regelbar sind. Dreh-

zahloptimierungen unter den genau gleichen klimatischen Bedingungen werden so vereinfacht. Durch die Wahl der Schütteltablette Typ F (800 × 420) wird eine enorme Beladung erreicht. Im Vollausbau mit 4 Schüttelinsätzen ist das Verhältnis Beladung zu Bodenfläche und auch der Preis bezogen auf einen Kolben sehr günstig. Die Einbauhöhe der Schüttelheiten lässt sich einfach den unterschiedlichen Kolbengrößen ohne Nutzraumverlust anpassen. Dieses neuartige Konzept wurde erst durch die Entwicklung von extrem flachen und energiesparenden Antriebseinheiten ermöglicht.

Wichtige Vorteile

- Maximal 4 vollkommen unabhängige Schüttelheiten mit individueller Höheneinstellung.
- 50 mm Schütteldurchmesser entspricht demjenigen der Gross-Schüttelmaschinen der «Pilot-Shake»-Reihe. Die Versuchsergebnisse, die Sie im Schüttelschrank erhalten, lassen sich also direkt auf die Grossmaschinen übertragen.
- Serienmässig für die Aufnahme von 4 Schüttelinsätzen vorbereitet. Sie können die Maschine einfach Ihrem Budget anpassen. Der nachträgliche Einbau erfordert keine technischen Kenntnisse.
- Der Antrieb durch elektronisch kommutierte Gleichstrom-Linearmotoren mit magnetischer Kraftübertragung ist absolut wartungsfrei.
- Eingebautes Kühlaggregat für Inkubationstemperaturen bis zu 15°C unter der Raumtemperatur. Optimale Isolation und der hervorragende Wirkungsgrad der Schüttelheiten erfordern nur eine minimale Kühlleistung.
- Der Innenraum ist ganz aus rostfreiem Stahl gefertigt.
- Sicher durch serienmässig eingebaute Überwachung von Temperatur und Drehzahl.
- Dank einer speziellen Bodenkonstruktion lässt sich die Maschine einfach mit Hilfe eines Paletthubwagens transportieren.

Klimatisierung

Diese arbeitet nach dem Prinzip der direkten Umlufttemperierung. Eine elektronische, voll digitale Regelung (Mikroprozessor) mit stufenloser Anpassung der Heiz- bzw. Kühlleistung sorgt für ein genaues Einhalten des eingestellten Wertes. Die tatsächliche Inkubator-temperatur wird digital angezeigt. Eine umfangreiche Selbstüberwachung schützt ihr wertvolles Schüttelgut vor Überhitzung oder Unterkühlung.

Schüttelheit

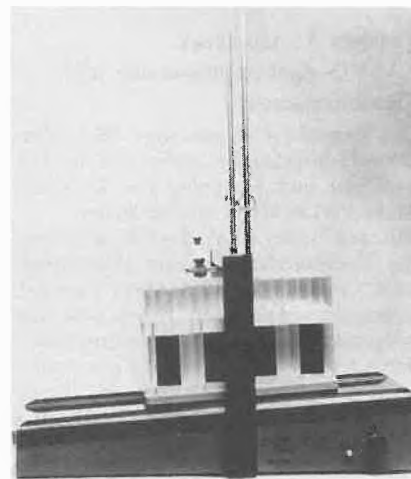
Der Schütteltisch wird magnetisch durch zwei Gleichstrom-Linearmotoren angetrieben. Zur präzisen Regelung wird die Drehzahl digital abgetastet, elektronisch mit dem eingestellten Sollwert verglichen und unabhängig von der Beladung konstant gehalten.

Eine zusätzliche Sicherheitseinrichtung bietet optimalen Schutz des Schüttelgutes bei Fehlmanipulationen und sogar im Falle eines Defektes der Regeleinrichtung. **Leserdiens 15**

Fraktionensammler Linear II

Einsatzbereiche:

Flüssig-Chromatographie, Abfüllmaschinen für Reagenzien, Seren, Pharmazeutika sowie radioaktive Stoffe.



Vertriebsspezifikationen:

Vielseitigkeit:

einsetzbar für die Mehrfach-Chromatographie; aufgrund der technischen Konzeption des Linear II-Supermakro's Elektronik ist es möglich 2, 5 sowie 10 Chromatographie-Säulen auf einmal zu fraktionieren. Hierbei bedient man sich entweder des Fünffach-Verteilers bzw. des Zehnfach-Verteilers. Sämtliche mit dem Elutionsmittel in Berührung kommende Teile sind aus Teflon. Das bedeutet, dass mit jeglichen Elutionsmitteln gearbeitet werden kann.

Kapazität:

Linear II - Super-Makro:
40-120 Gläschen à 220 ml
Linear II - Makro:
40-120 Gläschen à 120 ml
Linear II - Standard:
160-480 Reagenzgläser
Linear II - Mikro:
160-480 Mikro-Reagenzgläser

Steuerung:

Zum Betrieb sämtlicher Fraktionensammler der Serie Linear II gehören die Steuergeräte STZ-99 bzw. STZ-F; Steuerung: Tropfenzeit (sek./min.), sämtliche Steuergeräte sind mit digitaler Vorwahl und Leuchtziffernanzeige ausgerüstet; eine Spannungsreserve von 24 Std. ist gegeben; ein besonderer Vorteil des ganzen Systems ist, dass die Geräte nicht in den Fraktionensammler integriert sind, sondern extern beliebig an jedem Ort stehen können (hierdurch ist gewährleistet, dass beispielsweise Fraktionen-

sammler, die im Kühlraum bzw. in der Kühlbox betrieben werden, von aussen anzusteuern sind und kontrolliert werden können).

Leserdienst 16

Laborheizplatte aus Hanauer Quarzglas Rotosil®

Diese Heizplatte dient zum raschen, wirtschaftlichen Verdampfen von Flüssigkeiten und Lösungen und wurde von der Heraeus Quarzschmelze speziell zum Eindampfen von Säuren entwickelt.



Laborheizplatte aus Hanauer Quarzglas Rotosil® bestehend aus (von unten nach oben): Stützring, Oberflächenverdampfer mit vergoldeter Reflektorschale, Rotosil-pressplatte

Die Erwärmung der Heizplatte erfolgt durch Infrarotstrahlung und arbeitet dank Vergoldung der Reflektorschale praktisch ohne Wärmeverluste. Temperaturen bis ca. 440°C können nach etwa einer Stunde erreicht werden, eine stufenlose Regelung ist mit einem handelsüblichen Leistungssteller möglich.

Quarzglas ist temperaturwechselbeständig und gegenüber Säuren ausgezeichnet resistent. Da die Heizeinrichtung in drei Teile aufgeteilt ist, ist sie sehr leicht zu reinigen.

Der Oberflächenverdampfer kann auch alleine eingesetzt werden. **Leserdienst 17**

Der einzige Chemieschlauch mit heller und antistatischer Innenschicht

Leicht entzündliche Stoffe aber auch staubförmige Medien laden sich sehr oft beim Fördern in Leistungssystemen elektrostatisch auf und können zu gefährlichen Explosionen resp. Verpuffungen führen. Bis heute konnte dieses Problem nur mit solchen Schläuchen gelöst werden, die mit Hilfe von Russzusätzen antistatisch gemacht worden sind. Dass dadurch das Durchflussmedium verunreinigt resp. verfärbt wurde, war ein entscheidender Nachteil.

Es ist nach wie vor richtig, dass helle und damit nicht russgefüllte Gummiqualitäten zwingend auch elektrisch isolieren. Nach jahrelanger Forschung wurde nun

ein zweckmässiger Weg gefunden, die beiden Eigenschaften «hell resp. weiss» und «antistatisch» in der Innenschicht (Seele) des Chemieschlauches White-Chem A zu kombinieren. Über eine integrierte, homogene «Brücke» ist das Durchflussmedium sowohl mit den Anschlussarmaturen, als auch mit dem Deckblatt verbunden. Diese Schlauchkonstruktion stellt eine Weltneuheit dar und man übertreibt nicht, wenn in Fachkreisen von einer kleinen Sensation gesprochen wird.



Dem Schlauchanwender in Pharma- und Lebensmittelbetrieben bringt unser flexibler, patentierter White-Chem A bedeutende Vorteile hinsichtlich Sicherheit, Installationsvereinfachungen und neuen Einsatzmöglichkeiten. Das Durchflussmedium wird nicht mehr verschmutzt und trotzdem erfolgt die Ableitung der elektrostatischen Aufladungen über die Schlauchinnenschicht. Auch die weiteren Eigenschaften entsprechen genau den Vorstellungen des Abnehmerkreises. Chemisch beständig ähnlich Äthylen-Propylen-Gummi und konstruiert für eine Druckbeständigkeit von 8 bar resp. 8 m Wassersäule Vakuum. Die Befestigung der Armaturen kann konventionell, d.h. mittels Schlauchklemmen oder Halbschalen vorgenommen werden. **Leserdienst 18**

Thomaplast®-3/2-Wege-Magnetventil aus Teflon

Thomaplast®-3/2-Wege-Vollteflon-Magnetventile sind nach dem Sitzprinzip aufgebaut. Der elektrische Anschluss erfolgt über einen Stecker nach DIN 43650. Der Steuerkopf ist mittels einer Überwurfmutter vom Ventilkörper leicht trennbar. Der Montageaufwand ist äusserst gering, was bei der Reinigung der Ventile von grosser Bedeutung ist. Alle mit dem Medium in Berührung kommenden Teile sind aus Teflon. Thomaplast®-3/2-Wege-Vollteflon-Magnetventile mit Teflon Dichtsitz sind für den Einsatz von aggressiven Gasen und Flüssigkeiten geeignet.

Ventil-Bauart: Sitzbauart
Einbaulage: beliebig
Gehäuse Werkstoff: Stahl (elektrischer Teil)



Ventilkörper:	Teflon
Dichtwerkstoff:	Teflon/Oxideramik
Innenvolumen:	0,9 ml
Durchflussmedien:	neutrale und aggressive Gase und Flüssigkeiten
max. Medien-temperatur:	+ 120°C
max. Umgebungs-temperatur:	+ 80°C
Druckbereich Gase:	0-2 bar
Druckbereich Flüssigkeiten:	0-2 bar
Einschaltdauer:	100 % ED
Öffnungszeit:	30-40 ms
Schliesszeit:	30-40 ms
Schutzart:	IP 54
Steuerfunktion:	stromlos geschlossen
Leistungsaufnahme bei Anzug:	16 VA
Leistungsaufnahme bei Halten:	10 VA, 8 Watt
Sitzdurchmesser:	1; 2; 3; 4; 5; 6 mm
Anschlussart:	Stecker DIN 43650
Anschlüsse:	R 1/8", R 1/4"
Einsatzgebiet:	neutrale und aggressive Gase und Flüssigkeiten
Lebensdauer:	5 Mio. Schaltungen

Leserdienst 19

Neueste Entwicklung auf dem Gebiet der Gasspürgeräte – ein praktischer Beitrag zur Unfallverhütung

Unter dem Namen Gastrac kommt eine neue Generation von Gassensoren auf den Markt, die verschiedene hervorragende Eigenschaften in sich vereint wie, Superempfindlichkeit für menschenfeindliche Gase und Gasgemische, einfache Handhabung, optische und akustische Anzeige, minimaler Stromverbrauch, schlagfestes Gehäuse, robuste Schaltung auf Mikroprozessorbasis.

Die Anwendung dieses Gerätes sehen wir überall dort, wo es gilt, Personen und Sachwerte vor gefährlichen Gasgemischen und Explosionen zu schützen.

Den Service und die Betreuung der Schweizer Kundschaft wurde der Firma Walter Hanselmann AG, Kanalstr. 17, 8152 Glattbrugg, Tel. 01 8101480, übertragen.
Leserdienst 20

Germall II – hochwirksames Diazolidinylurea-Konservierungsmittel

Imidazolidinyl-Harnstoffderivate sind, in Kombination mit Methyl-/Propylparabenen, heute das weitverbreitetste und hautverträglichste Konservierungssystem für Kosmetika.

Neben dem seit Jahren bekannten und bewährten Konservierungsmittel Germall 115 ist seit kurzem *Germall II* auf dem europäischen Markt. Es handelt sich ebenfalls um ein in die Gruppe der Imidazolidinyl-Harnstoffderivate gehörendes, hochwirksames Konservierungsmittel. Neben dem vom Germall 115 her bekannten, breiten Wirkungsspektrum weist *Germall II* eine spezielle Wirksamkeit zur Bekämpfung von Hefen und Schimmelpilzen auf. Der für das *Germall II* eingetragene CTFA-Name lautet auf: Diazolidinylurea.

Der Einsatz von *Germall II* als hochwirksames Antimikrobikum bietet der Kosmetika ausserdem einen optimalen Schutz gegen grampositive und gramnegative Bakterien.

Germall II wird in den USA bereits von vielen Kosmetika-Herstellern mit Erfolg eingesetzt oder in Testserien geprüft. Es werden folgende Kombinationen empfohlen: 0,3% und weniger Germall II, 0,2% und weniger Methylparaben, 0,1% und weniger Propylparaben.

Leserdienst 21

HBM-Lehrgänge

Die Schenck AG Feldmeilen, Geschäftsbereich HBM, führt aufgrund wiederholter Nachfrage im Januar 1982

2 Dehnungsmessstreifen-Seminare

durch. Diese Seminare, von je 3 Tagen Dauer, finden diesmal in Bern statt, und zwar an folgenden Daten:

1. Seminar vom 13. bis 15. Januar 1982
2. Seminar vom 18. bis 20. Januar 1982

Diese Seminare richten sich vorwiegend an Anwender, welche selbst Applikationen ausführen wollen. Neben den theoretischen Grundlagen wird der Anwendungspraxis besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Neben vielen praktischen Tips werden Hinweise zum Erkennen und Vermeiden möglicher Fehler gegeben.

Diese Seminare erfreuen sich einer ständig wachsenden Teilnehmerzahl und die An-

meldungen werden in der Reihenfolge ihres Eintreffens berücksichtigt.

Anmeldungen nimmt entgegen: Schenck AG, Abt. HBM, General Wille-Strasse 201, 8706 Feldmeilen, Telefon 01/923 21 28

Kosten: Fr. 400.–, inbegriffen sind: Applikations-Koffer, Seminarunterlagen, Mittagessen sowie Erfrischungen.

Leserdienst 22

Neu in der Schweiz

Warum versucht man immer wieder den an Textverarbeitung interessierten Firmen, Organisationen und Personen die Bausteinkorrespondenz schmackhaft zu machen?

Gibt es keine Alternative, muss alles neu und umorganisiert werden im Büro? Kommen deshalb so viele Projekte nicht vom Fleck?

Aus guten Gründen sind viele Firmen und Organisationen nicht in der Lage, normierte Texte einzusetzen. Trotzdem können sie

mit einem erstaunlichen Nutzen eine moderne Bildschirm-Schreibmaschine einsetzen.

Auch wenn zwischen einer ersten Fassung und der Überarbeitung Tage (Offerten, Berichte, Protokolle usw.) oder Monate (techn. Handbücher, Verträge usw.) vergehen, ist das betreffende Dokument dennoch zweimal geschrieben worden, um vielleicht 10% des Textes effektiv zu ändern.

Beispiel:

Wenn in einem Unternehmen oder in einer Verwaltung pro Tag nur 5 Seiten auf diese Art nochmals geschrieben werden, ergeben sich daraus über ein ganzes Jahr gerechnet, ca. 30 bis 35 Arbeitstage. (Diese Berechnung basiert auf neutralen Untersuchungen.)

Es geht jedoch im heutigen Berufsleben bereits hektisch genug zu und her. Was will man sich noch zusätzlich Engpässe schaffen, oder Zeit investieren für reine Abschreibearbeiten, die, wenn sie einfacher gelöst werden, freie Kapazität für andere wichtige Aufgaben ergeben.

Zwei alteingesessene Firmen unter dynamischer Leitung neu vereint



Die Haska AG an der Könizstrasse 13 in Bern

Herr Heinz Sommer hat die in ähnlicher Form seit ca. 30 Jahren bestehende Firma Haska AG per 1. Juli 1981 als Alleininhaber übernommen. Nach langjähriger Tätigkeit hat sich ausserdem Herr Armin Lüdi, dipl. Ing. ETH, Spiegel-Bern entschlossen, seine Einzelfirma per 15. Oktober 1981 ebenfalls in die fachkundigen Hände von Herrn Sommer zu übergeben. Nach über 7jähriger Tätigkeit in einer grösseren Firma dieser Branche ist es also Herrn Sommer nun gelungen, zwei alteingesessene und angesehene Betriebe in der «neuen» Haska AG zu vereinen. Für gewisse Fragen steht Herr A. Lüdi dem neuen Geschäftsinhaber jedoch nach wie vor mit seiner reichen Erfahrung zur Verfügung.

Das Programm der Haska AG umfasst jetzt ein umfassendes Laborprogramm mit Geräten und Apparaten für Industriebetriebe, Universitäten, Schulen und Spitäler. In der hauseigenen Glasbläserei werden Qualitätsprodukte nach den Wünschen und Vorlagen der Kunden her-

gestellt. Als Generalvertretung der Firma Memmert verkauft die Haska AG diese bekannten Produkte in der Schweiz. Selbstverständlich gehören dazu auch der Service und die Reparaturen. Um das Angebot abzurunden, vertritt die Haska AG auch noch weitere Firmen (Lipshow, Medax, Kern, Jung-Reichert, AO und Bank). Haska AG, Könizstrasse 13, 3008 Bern 21, Tel. 031 251540
Leserdienst 24



Glasbläserei

Wir denken in diesem Zusammenhang vor allem an Industrie, Handel und Dienstleistung (z. B. Offerten, Auftragsbestätigungen, Berichte, Protokolle, Verträge, Handbücher für Bedienung, Service, Instruktion, Montage, Preis- und Ersatzteillisten usw.), aber auch an Forschung und Wissenschaft (Hochschulen) Treuhandbüros, Anwälte, Unternehmens- und Personalberatungen und kommunale Verwaltungen (Gemeinden, Kantone, Bund), d. h. überall dort wo geschrieben, überarbeitet, korrigiert, ergänzt, umgestaltet und nochmals geschrieben wird.

Dem hat NBI mit seinem Bildschirm-Textsystem Rechnung getragen. Dieses System hat sich innerhalb dreier Jahre in die Spitzengruppe vorgearbeitet und bietet durch seine Generalvertretung – die in der Büroorganisation bereits bestens bekannte Kardex AG in Zürich – ein Bildschirm-Textsystem an, das einige wesentliche Neuerungen und vor allem Erleichterungen bietet.

1. Die Schrift am Bildschirm ist gegenüber der üblichen Schriftgrösse von 4,5 mm um 40 % vergrössert worden. Auch bei längeren Schriftstücken ist dadurch ein ermüdungsfreies Arbeiten gewährleistet.

2. Durch die von NBI angewandte Speichertechnik ist es möglich, auch in einem Dokument das eine ganze Diskette umfasst (120 Seiten), beliebig vorwärts und rückwärts zu korrigieren, einzufügen und umzustellen. Dies ohne jemals einen Befehl zum Einlesen einer Seite, oder zum Abspeichern eingeben zu müssen. Das System bringt Arbeitsspeicher und Datenträger

automatisch immer wieder in Übereinstimmung. Dadurch wird die Bedienung wesentlich erleichtert und einige der häufigsten Fehlerquellen sind eliminiert.

3. Bedienerfreundlichkeit wird am NBI-System gross geschrieben. Am Bildschirm werden Entscheidungshinweise mit der entsprechenden Eingabe gezeigt. Für diesen Dialog werden ausschliesslich deutsche Begriffe verwendet. Auch die Bedienungstasten sind deutsch.

4. Das System bietet eine automatische Fussnotenverwaltung, die in beliebiger Länge und freier Formatwahl zum entsprechenden Bezugspunkt im Text verwaltet werden, sowie eine automatische Paragraphen-Numerierung bis zu 6 Stellen und deren Richtigstellung bei Änderungen.

5. Für den technisch-wissenschaftlichen Bereich besonders interessant, ist das Programm für Formeltext. Es ermöglicht das Formelschreiben bis zu 14 Ebenen.

6. Das System erstellt Ihnen auf Wunsch ein Inhaltsverzeichnis und/oder Stichwortverzeichnis, und erstellt es nach einer Überarbeitung neu.

7. Für die Integration von Rechenfunktionen in den Schreibvorgang besteht ein Programm. Mit dessen Hilfe kann der Anwender die betreffenden Abläufe selber programmieren und ist nicht auf externe Softwarespezialisten angewiesen.

8. Anschluss von 4 verschiedenen Schreibrad-Druckertypen, 10, 12, 15 Pitch, sowie Proportional mit bis zu 4 Schriften im gleichen Dokument. Leistung ja nach Drucker, max. 55 Zeichen pro Sekunde. Zwei Drucker – auch verschiedene – können am Ein-

platzsystem angeschlossen werden.

9. Die Datensicherung während eines Stromunterbruchs ist durch einen Akku gewährleistet.

10. Ein optischer Seitenleser der gleichzeitig mehrere Sprachen liest, kann an das NBI-System angeschlossen werden. Dadurch ist es möglich, Texte die mit einer Kugelkopfschreibmaschine geschrieben werden, optisch zu lesen auf die NBI-Diskette aufzuzeichnen und am System in wesentlich kürzerer Zeit zu überarbeiten.

11. Für die Erstellung von Telex-Lochstreifen, steht ein Lochstreifenstanzer zur Verfügung.

12. Die Verbindung vom Büro zur Druckerei, kann ebenfalls realisiert werden, d. h. Manuskripte müssen in der Druckerei nicht nochmals eingetippt werden. Daraus resultiert eine Reduktion der Satzkosten mit einem gleichzeitigen Zeitgewinn.

13. NBI bietet eine sehr komfortable Adress- und Dateiverwaltung die auch höchsten Ansprüchen genügt.

14. Ein Weiterausbau von einem Einzelsystem zu einem Mehrplatzsystem – unter Verwendung bereits installierter Arbeitsplätze – ist gewährleistet.

15. Für die Wartung und allfällige Störungsbehebung, stehen computerisierte Diagnoseprogramme zur Verfügung.

Wenn auch das Produkt in der Schweiz neu ist, so stehen für die Organisation und Instruktion erfahrene Leute zur Verfügung, um dem Anwender den grösstmöglichen Nutzen zu bieten. Bereits sind in der Schweiz schon 10 Systeme installiert.

Leserdienst 23

Neue Firmenschriften

Ihr Partner mit dem breiten Sortiment an Roh- und Hilfsstoffen

Die Heinz Schlegel AG, 4313 Möhlin, hat ihren neu aufgelegten Produktkatalog unter dieses Motto gestellt und bietet darin in übersichtlicher Form Roh- und Hilfsstoffe für folgende Industriesparten an:

- Gummiindustrie
- Kunststoffindustrie
- Farben- und Lackindustrie
- Textil-, Papier und Teppichindustrie
- Lebensmittelindustrie
- Kosmetikindustrie
- Chemische und pharmazeutische Industrie
- Verschiedenes

Dieser Katalog kann kostenlos angefordert werden mit: **Leserdienst 25**

Neue Lonza-Broschüren

In einer 28seitigen Broschüre in englischer Sprache stellt die Sparte Organische Chemie der Lonza AG ihre neuen Produkte

vor. Diese völlig überarbeitete Fassung der Broschüre mit dem Titel «Development Products 1981/82» führt 106 Produkte auf (davon 45 Neuerscheinungen), die sich im Labor- oder Pilotstadium befinden.

Weiter erschien kürzlich eine neue Broschüre unter dem Titel: 2,6-Dialkylanilinen. In dieser Publikation werden die chemischen Reaktionen, Spezifikationen sowie die Einsatzgebiete beschrieben.

Leserdienst 26

Neuer Chrompack-Katalog dreiteilig

Der soeben erschienene Chrompack-Katalog ist neu gegliedert. Der erste Teil enthält viele praktische Tips sowie eine grosse Anzahl von Anwendungsbeispielen. Der zweite Teil ist der Produkte-Katalog mit dem erweiterten Programm von GC- und HPLC-Säulen sowie weiterem Chromatographie-Zubehör. Der dritte Teil ist die Preisliste. Alle drei Teile sind praktisch und übersichtlich dargestellt. Erhältlich mit: **Leserdienst 27**

Beckman-Handbuch über Elektrochemie

Ein 128seitiges Handbuch in englischer Sprache (GR-7386) über die angewandte Elektrochemie ist von Beckman Instruments kostenlos erhältlich.

Dieses Handbuch, das auf 40 Jahre Erfahrung von Beckman in der Elektrochemie basiert, beschreibt ausführlich das komplette Beckman-Programm von Geräten, Elektroden und Zubehör für pH-, Sauerstoff- und ionenselektive Messungen und liefert Hinweise für die Auswahl des bestgeeigneten Messsystems. Anforderungen mit: **Leserdienst 28**

Reichert auf 140 Seiten

Der Katalog I bietet die Produktionsgruppen:

Membranfiltration, Dialyse, Ultrafiltration, Dosierpumpen, Schlauchpumpen, Hochdruckpumpen, Fittings, Hähne,

Magnetventile aus Teflon und Edelstahl, Rührmagnete, Mikroliterspritzen, Homogenisatoren, Flüssig-Chromatographie: Dedektoren, Fraktionssammler, Säulen aus Glas und Acrylglas, Elektrophorese, Wasseraufbereitung.

Den Katalog erhalten Sie selbstverständlich kostenlos mit: **Leserdienst 29**

Beckman-Broschüre über Multi-Wellenlängen-Absorptionsdetektor für die Flüssigchromatographie

Eine viersichtige, bebilderte Farbbroschüre in englischer Sprache (GR-7389), die den mikroprozessorgesteuerten, programmierbaren Beckman-Multi-Festwellenlängen-Absorptionsdetektor, Modell 160, für die Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) ausführlich beschreibt, ist von Beckman Instruments kostenlos erhältlich.

Mit dem Modell 160 können Verbindungen, die bei 254 nm und höher nicht absor-

bieren, wie z. B. Proteine, Peptide, Anticonvulsantien und chlorierte Kohlenwasserstoffe, leicht und empfindlich bestimmt werden.

Hauptvorteile des Modells 160: Hervorragende Nachweisempfindlichkeit (0,001 AUFS), minimale Brechnungszahlempfindlichkeit, die Möglichkeit der Messung bei niedrigen Wellenlängen (bis hinab zu 214 nm), modernste Optik und Durchflussskivette, und Mikroprozessorsteuerung.

Das Modell 160 ermöglicht den Einsatz von Trennsäulen mit Packungen kleinster Teilchen. Dies führt zu kürzeren Analysenzeiten verbunden mit niedrigeren Nachweisgrenzen. **Leserdienst 30**

Kalender «Messeplatz Schweiz 1982» – ein Nachschlagewerk für jedermann

Der Kalender «Messeplatz Schweiz 1982» ist eben erschienen. Dieser Kalender ist ein vorzügliches Nachschlagewerk für alle

diejenigen, die sich für Messen, Ausstellungen und Sonderschauen in der Schweiz interessieren. Der Kalender «Messeplatz Schweiz» gibt in einmaliger Art und Weise darüber Auskünfte, welche wichtigen internationalen, nationalen, regionalen und lokalen Veranstaltungen im Jahre 1982 durchgeführt werden und in welcher Folge sie wieder zur Durchführung gelangen.

Dieser von der Arbeitsgemeinschaft schweizerischer Messgesellschaften und der Vereinigung schweizerischer Messen und Ausstellungen redigierte und herausgegebene Kalender erscheint in deutscher, französischer und englischer Sprache für das Ausland und in deutscher, französischer und italienischer Sprache für die Verteilung in der Schweiz mit der Berücksichtigung der regionalen Messen. Der Kalender kann kostenlos bei der Schweizerischen Zentrale für Handelsförderung, Stampfenbachstrasse 85, CH-8035 Zürich, oder bei den einzelnen Messgesellschaften der Schweiz angefordert werden.

Leserdienst 31

Berichte, Informationen

Lackchemie – Fortschritt, den man sehen kann

Farbe und Lacke als schützende und schmückende Oberfläche sind jedermann geläufig; ungezählte Mitbürger gehen selbst regelmässig mit Pinsel, Rolle und Spritzpistole um oder beschäftigen sich mit dem Lack ihres Autos. Die wenigsten von ihnen ahnen freilich, welches Mass an wissenschaftlicher Arbeit hinter der Produktion von modernen Lacken und Anstrichmitteln steckt und mit welchem Tempo die Entwicklung auf diesem besonders verbrauchernahen Gebiet der Chemie vonstatten geht.

Einen Überblick darüber vermittelte wieder einmal die Jahrestagung der Fachgruppe «Anstrichstoffe und Pigmente» der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), in der etwa 500 Lackchemiker zusammengeschlossen sind. Gemeinsam mit den Technikern aus der Lack- und Farbenindustrie, den Lackinstituten und Prüfinstituten tauschten sie ihre Erfahrungen vom 20. bis 22. Oktober in Bremen aus.

Die aktuellen Fragen der Lackforschung sind derzeit: Rohstoff- und Energieersparnis sowie Umweltfreundlichkeit. Mehrere wichtige Arbeitsgebiete zeichnen sich ab.

Da ist zunächst die Forderung nach *Verminderung* des Anteils von *Lösemitteln* in

Lacken. Sie wird am besten durch die trockenen Pulverlacke, die auf die Werkstoffe im elektrischen Feld aufgesprüht und durch Hitze eingebrannt werden, erfüllt. Bei einem anderen neuen Lacktyp, den «High solids», hat man auf Lösemittel zwar nicht ganz verzichtet, aber den Anteil an festen Bestandteilen gegenüber herkömmlichen Lacken wesentlich erhöht. Sehr intensiv befasst sich die Forschung mit dem Ersatz organischer Lösemittel durch Wasser. Der Verbraucher spürt diese Entwicklung daran, dass seit einiger Zeit neben den längst bekannten wasserverdünnbaren Dispersionsfarben für innen und aussen zunehmend auch Dispersionslacke auf wässriger Basis für den Anstrich von Holz und Metall angeboten werden. Auch die elektrophoretische Grundierung von Autokarosserien erfolgt auf Basis einer wässrigen Lösung.

Auf *Rohstoffersparnis* zielt der Einsatz natürlicher Öle in Lackfarben durch organische Substanzen auf Erdölbasis ab. Zur Zeit gehen weltweit noch grosse Mengen natürlicher Öle, wie Soja-, Lein- oder Ricinusöl, in die Lackverarbeitung, die einmal nicht stets in gleicher Qualität und der erforderlichen Menge zur Verfügung stehen und zum anderen sinnvoller für die menschliche Ernährung verwandt werden sollten. Ein weiteres Ziel in diesem Zusammenhang ist es, bei Erhaltung der Qualität der Lacke mit weniger Rohstoffen auszukommen: Die Herstellung von

Rohstoffen erfordert nämlich einen hohen Energieaufwand, der nach Möglichkeit verringert werden soll.

Elektrochemische Energieumwandlung und Speicherung

Unter dem Thema «Elektrochemische Energieumwandlung und Speicherung» stand die Jahrestagung der Fachgruppe «Angewandte Elektrochemie» der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), die vom 30. 9. bis 2. 10. in Ludwigshafen stattfand. Damit wurde ein Arbeitsgebiet ausgewählt, das im Rahmen der derzeitigen weltweiten Diskussion um die Energieversorgung der Zukunft hochaktuell ist. Die Zeiten reichlichen und billigen Erdölangebots gehen endgültig dem Ende zu. Damit gewinnen andere Energieträger, aber auch andere – zum Teil längst bekannte, aber technisch noch nicht ausgereifte – Umwandlungsverfahren zunehmend an Bedeutung. Zu diesen Alternativen gehören die elektrochemischen Verfahren. Spürbare Entlastung der Energieengpässe erhofft man sich in unserem Lande dabei vor allem auf dem Gebiet elektrisch angetriebener Fahrzeuge. Der Verkehr hängt heute noch – abgesehen von den Bahnen – praktisch zu 100 % vom Erdöl ab. Andererseits stehen einer teilweisen Elektrifizierung des Strassenverkehrs schon aus heutiger Sicht keine unlösbaren grundsätzlichen oder wirtschaftlichen Probleme ge-

genüber. Wenn man dazu noch berücksichtigt, dass der Elektroantrieb ohne schädliche Emissions- oder Abfallstoffe arbeitet und damit auch ökologisch dem konventionellen Betrieb mit Otto- oder Dieselmotoren überlegen ist, so lässt sich die wissenschaftliche Aktivität auf diesem Forschungsgebiet verstehen. So werden denn auch diese Arbeiten seit längerer Zeit bereits durch das Ministerium für Forschung und Technologie finanziell unterstützt. Vertreter solcher durch das BMFT geförderter Arbeitsgruppen haben auf der Tagung über ihre Arbeiten und zum Teil beachtlichen Erfolge berichtet. Dabei liessen sich im wesentlichen zwei Richtungen erkennen: einmal die Verbesserung herkömmlicher Batterietypen, wie zum Beispiel des – in jedem Kraftwagen als Starterbatterie vorhandenen – Bleiakkumulators, zum anderen die Entwicklung und Erprobung neuartiger Typen von Batterien, wie Natrium/Schwefel-Batterien und Brennstoffzellen. Die letzteren haben schon in der Raumfahrt ihre Bewährungsprobe bestanden. Die Arbeiten sind dabei teilweise bereits soweit fortgeschritten, dass es «nur noch» um die – allerdings entscheidende – Frage geht, wie weit sich ein im Laborbetrieb bewährtes System in eine technisch reife und wirtschaftlich arbeitende Batterie weiterentwickeln lässt.

Die Energiekrise wird in der nahen Zukunft im wesentlichen wohl nur mit der Kohle und der Kernenergie zu meistern sein. Bei der Energieumwandlung jedoch glaubt die Elektrochemie in absehbarer Zeit bereits einen wesentlichen, ökonomisch und ökologisch vertretbaren Beitrag zur Minderung des immer drohender werdenden Energiedefizits leisten zu können. Welche Wege sie dazu einschlägt und wie weit sie auf diesen Wegen bereits fortgeschritten ist, darüber gab die diesjährige Tagung in Ludwigshafen einen Überblick.

GDCh

Chemikalien-Prüfung

Die Mitgliedstaaten der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD), in welchen in grossem Umfang Chemikalien hergestellt, gehandelt und verwendet werden, sind übereingekommen, Prüfergebnisse über Chemikalien gegenseitig anzuerkennen. Diese Vereinbarung entspricht formell einer Entscheidung des OECD-Rates. Der Rat hat ausserdem zwei Empfehlungen angenommen, nämlich eine über eine internationale gültige Methodensammlung für die Prüfung chemischer Stoffe (siehe auch das «Bücherbrett» in dieser Nummer) und eine über die Anwendung von Prinzipien zur Erzielung guter Prüfergebnisse. Man schätzt, dass in den OECD-Mitgliedstaaten jährlich rund tausend neue chemische Stoffe auf den Markt kommen und gesamthaft deren rund 70000 im Handel sind.

BfU

Erstmals vierte Stufe in der Abwasserreinigung in der Schweiz: Die Abwasserfiltrationsanlage

Hochdorf am Baldeggersee

Traditionelle Abwasserreinigungsanlagen setzen sich in der Schweiz aus einer ersten, mechanischen, einer zweiten, biologischen, und in Seeinzugsgebieten zwingend vorgeschrieben einer dritten, chemischen Stufe (zur Phosphorelimination) zusammen. Mancherorts genügen diese Mittel indes nicht mehr, den Eintrag von Dünge- und Nährstoffen in die Gewässer auf ein unbedenkliches Mass zu reduzieren. Ein solches Beispiel ist der Baldeggersee: Als Folge der dichten Besiedelung, der Industrialisierung und der intensiven landwirtschaftlichen Nutzung leidet dieser See unter der starken Belastung. Die immer wieder zu beobachtenden Massentwicklungen verschiedener Algenarten sind ein deutliches Zeichen dafür, dass dem See seit langem ein Übermass an Düngestoffen zugeführt wird. So geht der See verloren für die Aufzucht von Edel-fischen, als wertvoller Lebens- und Erholungsraum und auch als Reservoir für die Trinkwasserversorgung. Ein wesentlicher Beitrag zur Gesundung des Baldeggersees liegt in einer massgebenden Herabsetzung des zugeführten Phosphors.

Auf Initiative des Kantons Luzern hat sich Hochdorf als erste Gemeinde in der Schweiz zum Bau einer Druck-Flockungs-Filtrationsanlage entschlossen. Sie besteht aus sechs Druckfiltereinheiten mit einem totalen Durchsatz von 360 Kubikmeter pro Stunde. Die Anlage entstand in Begleitung einer vom Kanton geleiteten Arbeitsgruppe, in der auch die Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) und das Bundesamt für Umweltschutz vertreten waren. Nach Abschluss der Bauarbeiten führte die EAWAG während zweier Jahre Untersuchungen durch, die zum Ziele hatten, die Tauglichkeit des Flockungsfiltrationsverfahrens im Grossversuch zu demonstrieren. Die wichtigsten Erkenntnisse lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Die Kläranlage Hochdorf vermag mit der Verfahrenskette mechanische Reinigung, biologische Reinigung mit Simultanfällung und Flockungsfiltration im längerzeitigen Mittel 98 % des gesamten Phosphors im Abwasser zu eliminieren. Eine Übersicht über die erzielten Phosphor-Konzentrationen nach einzelnen Stufen gibt die Figur auf Seite 6.
2. Die als Raumfilter ausgelegten Filterschichten bestehen aus 50 cm Quarzsand (Korngrösse 0,8–1,2 mm) und 135 cm Blähschiefer (Korngrösse 2–4 mm). Ein dreischichtiger Aufbau der Filter mit Gratsand, Quarzsand und Blähschiefer oder Anthrazit hat sich nicht bewährt.
3. Die Fällungs- und Flockungsmittelmengen sind in folgenden Konzentrationen

nen gut aufeinander abgestimmt und führen zu den erzielten niedrigen Restkonzentrationen.

Simultanfällung: 15–18 mg Fe (III)/l
Flockungsfiltration: 3–4 mg Fe (III)/l
0,1–0,2 mg Poly-elektrolyt/l

4. Beim heutigen Abwasseranfall beträgt die Filtergeschwindigkeit im Mittel 7,5 m/h. Der tägliche Schwankungsbereich bei Trockenwetter reicht von 5 m/h bis 15 m/h. Bei Regenwetter werden die Filter mit 25 m/h belastet. Die bei mittlerer Beschickung erzielte Laufzeit bis zu einem Druckverlust von 6,0 m Wassersäule beträgt 20,4 Stunden. Der durchschnittliche Spülwasserverbrauch zur Reinigung der Filter ist mit 2,9 % der durchgesetzten Abwassermenge gering.

5. Dank dem System der Druckfiltration konnten auch längerzeitige Feststoff-Überlastungen der Filter durch instabile Verhältnisse in der biologischen Stufe gemeistert werden. Kurze Laufzeiten mit hohem Spülwasseranfall sind allerdings die Folgen.

6. Nach über einjährigem Betrieb wird mit einer programmierbaren Luft/Wasser-Spülung eine ausreichende Reinigung des Filtermaterials erzielt. Chemische Oxidationsmittel zur Verhinderung von Klumpenbildungen oder zur Reinigung der Düsenböden mussten bisher nicht eingesetzt werden.

7. Die Baukosten der Filteranlage beliefen sich auf rund Fr. 1 800 000.–. Die Betriebskosten im ersten Betriebsjahr betragen Fr. 63 700.– oder 2,2 Rappen/m³ gereinigtes Abwasser.

Die mit 2 % Realzins (Deflationszins) und 15 Jahren Amortisationsdauer für elektromechanische Einrichtungen resp. 25 Jahren für die Betonbauwerke berechneten Jahreskosten belaufen sich auf Fr. 188 300.– oder 6,4 Rappen/m³ gereinigtes Abwasser.

Schlussfolgerungen:

Mit dem Einbau der Filtrationsanlage zur Phosphorelimination auf der Kläranlage Hochdorf ist die technische Leistungsgrenze erreicht. Die erste Anlage in der Schweiz nach dem Flockungsfiltrationsverfahren ist für die Weiterentwicklung des schweizerischen Gewässerschutzes von grosser Bedeutung. Heute stehen insbesondere im Kanton Zürich weitere Anlagen dieser Art in einem fortgeschrittenen Stadium der Verwirklichung.

Die Druckfiltration hat sich im Falle der Abwasserreinigungsanlage Hochdorf nicht nur als das richtige Verfahren erwiesen, sondern auch gezeigt, dass die Ablaufqualität die Erwartungen voll erfüllt. Mit diesem Verfahren wird ein möglicher Weg zur Verbesserung unserer Seen für die Zukunft aufgezeigt.

BfU

Chemie-Wirtschaft

Schweizerisches Toxikologisches Informationszentrum Weiterhin steigende Inanspruchnahme

Aus dem Jahresbericht 1980 des Toxikologischen Informationszentrums geht hervor, dass die Inanspruchnahme dieses Zentrums 1980 gegenüber dem Vorjahr um 5% zugenommen hat. Dabei ist zu erwähnen, dass sich das Toxzentrum in zunehmendem Masse mit toxikologischen Fragen zu beschäftigen hat, die wenig mit eigentlichen Vergiftungen zu tun haben. Stark im Zunehmen begriffen sind z.B. Anfragen betreffend vermeintliche oder echte toxische oder medikamentöse Belastungen in der Schwangerschaft. Auch die in der Öffentlichkeit immer häufiger zur Diskussion gelangenden Probleme im Zusammenhang mit Fremdstoffen in Nahrung, Getränken und Luft bringen für den Auskunftsdienst des Toxikologischen Informationszentrums zusätzliche Belastungen.

Im Gegensatz zu früheren Jahren waren 1980 nicht in erster Linie Fragen aller Art aus dem Publikum für die zunehmende Inanspruchnahme des Zentrums verantwortlich. Häufiger waren es Fachleute, hauptsächlich Ärzte aus Spital und Praxis. Ferner ist ein deutlicher Anstieg der Fälle mit schwerem Verlauf feststellbar, wobei vor allem die absichtlichen Selbstvergiftungen durch mehrere Medikamente (mit und ohne Alkohol) hervorstechen.

Speziell zu erwähnen ist das im Jahre 1979 eingeführte Identifikationssystem für feste Arzneiformen aufgrund ihrer äusseren Merkmale (genannt Identipharm). Ausgewählte Produkte, die im Laufe der vergangenen zehn Jahre wiederholt zu Anfragen geführt haben und/oder zu den meistverkauften Spezialitäten gehören, wurden dabei in einer einfachen, synoptischen Darstellung gesammelt. Dieses System konnte eine Erfolgsquote von 82% verzeichnen, wobei erst noch als erschwerender Umstand die zumeist telefonische Identifikation hinzukam.

Das toxikologische Informationszentrum, das im Jahre 1966 vom Schweizerischen Apothekerverein ins Leben gerufen wurde, wird heute von einer privaten gemeinnützigen Stiftung getragen. Der Stiftungsorganisation gehören der Schweizerische Apothekerverein, die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie sowie die Verbindung der Schweizer Ärzte an. Namhafte Beiträge leisten zudem auch der Bund, die Kantone, die SUVA, die Privatassekuranz und private Gönner. IC

9,1% des Industriepersonals hat 1980 19,1% der Schweizer Ausfuhr erzeugt

1980 betrug der Anteil der Chemieexporte an der gesamtschweizerischen Ausfuhr 19,1%. Berücksichtigt man die Tatsache, dass unsere chemische Industrie 9,1% des inländischen Industriepersonals beschäftigt, so lässt sich die Bedeutung dieses Wirtschaftszweiges für unser Land und seinen Aussenhandel sehr wohl erkennen. Welches sind die Spezialitäten der Schweizer Chemie, wo werden sie hergestellt und in wie vielen Betrieben? Wie viele Beschäftigte hat die Chemie, in welchen Kantonen arbeiten sie und wie gross sind die Chemiebetriebe? Diese und viele andere Fragen beantwortet die soeben erschienene, 15seitige Broschüre «Die Schweizer Chemie in Zahlen», Ausgabe 1981; wer sich für die Belange dieses Wirtschaftszweiges interessiert, kann die – in Deutsch, Französisch und Englisch – erschienene Broschüre beim Informationsdienst der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI), Postfach, 8035 Zürich, kostenlos beziehen (Tel. 01 363 1030). IC

Die amtliche Registrierung von Medikamenten: Laut einer französischen Studie in der Schweiz am besten geregelt

Die Schweiz ist das Land mit dem besten Vorgehen bei der amtlichen Registrierung eines Medikamentes. Diese Auffassung vertritt eine Apothekerin aus Paris, die sich mit Fragen der Zulassung von Medikamenten intensiv befasst hat.

Anne Frey, die Autorin dieser Studie, vergleicht die in der Schweiz, in Frankreich, in der EG und in der EFTA gültigen Vorschriften für die Registrierung eines Heilmittels.

Dabei kommt sie zum Schluss, dass in der Schweiz und in den anderen EFTA-Staaten die Registrierung auf die einfachste Weise gelöst wurde, ohne dadurch die Sicherheit der Patienten zu gefährden.

Nach der Meinung der Autorin ist auch das Problem Fachinformation für Ärzte und Medizinalpersonen in der Schweiz besser gelöst als in Frankreich. Die Arztinformation steht in Frankreich unter strenger Kontrolle der staatlichen Verwaltung. Diese betrachtet als Fachinformation lediglich Hinweise auf nachteilige Wirkungen von Heilmitteln. Alles andere gilt als Werbung und ist verboten. In der Schweiz wird die ärztliche Fachinformation von einer Gruppe von Fachleuten als Selbstkontrolle der pharmazeutischen Hersteller und Importeure streng über-

prüft, ohne Kosten für die Öffentlichkeit und ohne administrative Schwerfälligkeit.

Schweizerische Chemiefirmen im Weltmassstab: 3,1% Marktanteil im Jahre 1980

Die englische Fachzeitschrift «Chemical Age» vergleicht jeweils die Umsätze der 200 grössten westlichen Chemieunternehmen. Aus der Erhebung für 1980 geht hervor, dass der Anteil der vier bedeutendsten schweizerischen Chemiefirmen am Absatzmarkt der in die Studie einbezogenen «Grossen 200» insgesamt 3,1% (Vorjahr: 3,1%) betrug. Damit lag die Schweiz an 6. Stelle (Vorjahr: 7. Stelle) hinter den Vereinigten Staaten, der Bundesrepublik Deutschland, Japan, Grossbritannien, Frankreich, aber noch vor den Niederlanden, Italien und Belgien.

Aus der untenstehenden Tabelle geht hervor, dass die USA ihren Marktanteil zwar leicht erhöhen konnten, den seit 1977 feststellbaren Rückgang jedoch noch nicht zu kompensieren vermochten. Der Marktanteil der USA (44,3%) bleibt weiterhin grösser als die Anteile Japans, Grossbritanniens und der Bundesrepublik Deutschland zusammen. Der scheinbar rückläufige Anteil der Bundesrepublik Deutschland (14,7%; Vorjahr: 18,2%) ist währungsbedingt. Trotz grosser Wirtschaftsprobleme konnte Grossbritannien seinen Marktanteil leicht erhöhen. Auch Japan konnte seine Position weiter ausbauen.

Der Anteil der Schweiz bleibt mit 3,1% konstant. In diesem Zusammenhang muss noch erwähnt werden, dass diese Veränderungen nicht nur die Marktstärke der chemischen Industrien in den einzelnen Ländern reflektieren, sondern auch durch Währungsfluktuationen sowie Abgänge und Neuaufnahmen in die 200er-Liste verursacht werden können. IC

Marktanteile (in %):

Land	1980	1979	1978	1977
Vereinigte Staaten	44,3	42,3	45,0	46,0
Bundesrepubl.				
Deutschland	14,7	18,2	15,3	17,1
Japan	14,0	12,2	10,5	12,6
Grossbritannien	10,4	9,9	9,1	9,1
Frankreich	3,3	4,3	2,8	1,7
Schweiz	3,1	3,1	3,4	3,6
Niederlande	2,9	3,6	3,3	3,4
Italien	2,4	2,8	2,7	3,1
Belgien	1,1	1,2	1,3	1,4

Quelle: Chemical Age, 31. Juli 1981