

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

Im Rehwechel 19
CH-4102 Binningen
Tel. (061) 47 58 13

Präsident / Président / President:

Dr. P. Rhyner
Im Rehwechel 19
CH-4102 Binningen
Tel. (061) 47 58 13

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. 98.—
Ausland/Etranger/Foreign Countries sFr. 108.—

Einzelnummer
Le fascicule seul
Single Issue

Schweiz/Suisse/Switzerland sFr. 10.—
Ausland/Etranger/Foreign Countries sFr. 11.—

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



10 MARS 1983

II

Übersichtsarbeiten Comptes rendues Review Articles

A Forschung, Wissenschaft

D Angewandte Chemie / Chemie-Ingenieurwesen

Allan M. Electron Scattering Experiments: Gas Phase Reactions Involving Free Electrons	A 457	Meyer V.R. Möglichkeiten und Aussichten in der HPLC	D 475
Bär K. Vorstellung der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Qualitätsförderung SAQ	D 47	Moser F. Forschen wir richtig? Gedanken zur Forschungs- Situation, Methodologie und Effizienz	A 387
Binz H., Fenner M., Hemmi S. Das Immunsystem unter besonderer Berücksichtigung der Erkennungsstrukturen auf B- und T-Lymphozyten	A 333	Müller M.D. Hexachlorbenzol in der Schweiz — Ausmass und Hintergründe der Umweltkontamination	D 437
Böhlen B. Aus dem Aufgabenbereich des Bundesamtes für Umweltschutz	D 431	Müller U. Der Kantonschemiker im Spannungsfeld von Wirt- schaft, Wissenschaft, Gesetzgeber und Konsument	D 403
Bühlmann T., Gut G., Kut O.M. Einfluss der Absorptionsgeschwindigkeit des Wasser- stoffes auf die Globalkinetik der Flüssiggashydrierung von o-Kresol an einem Nickel-Katalysator	D 469	Mützenberg A. Qualitätssicherung und Anlageninstandhaltung	D 33
Crawack G. Theorie und Praxis der gegenwärtigen Bleich- und Bleichfixierbad-Wiederauffrischung	D 353	Pletscher A. Der Januskopf der Chemie: Eine Herausforderung für den Chemiker	A 285
Eggli R. Belastung der Luft durch Stickoxide: Resultate von Messungen aus der Stadt Zürich	D 169	Primas H. Chemistry and Complementarity	A 293
Eicke H.-F. Self-Organization of Amphiphilic Molecules: Micelles and Micro-Phases	A 241	Rhyner P. 75 Jahre Basler Chemische Gesellschaft Geschichte und Aufgaben der Gesellschaft	A 273
Escher A. Produktheftpflicht aus der Sicht des Juristen	D 37	Rutschmann J. Qualitätssicherung als Teil der Unternehmenspolitik	D 19
Favarger P.-Y. Teneur en Mercure des Poissons des lacs Suisses, 1973-1979	D 365	Salomon C.M. Untersuchung der thermischen Stabilität von Natrium-2,4,5-Trichlorphenolat enthaltenden Gemischen durch Differentialthermoanalyse	D 133
Fischer B. Qualitätssicherung aus der Sicht des Betriebes	D 29	Sambeth J. Der Seveso-Unfall	D 128
Fischer P.B. Qualitätssicherungssysteme in der chemischen Produktion pharmazeutischer Wirkstoffe	D 24	Scheck L.M. Qualitätssicherung und Produktheftpflicht	D 18
Furlan V., Félix C. La Dégradation de la Pierre et les Moyens de Protection	D 313	Schulz R.C. Einige neue Monomere und Polymere	A 235
Gut G., Kut O.M., Bühlmann T. Modelling of Consecutive Hydrogenation Reaction Affected by Mass Transfer Phenomena	D 96	Seiler P., Robertson P.M. Die anodische Oxidation von Diaceton-L-sorbose. Ein neues Beispiel einer elektroorganischen Synthese im technischen Massstab	D 305
Hess R. Toxikologische Prüfung — Mythen und Fakten	A 187	Siegiwart Y. Gesetzliche Anforderungen an die Lebensmittel und Qualitätssicherung aus der Sicht des Bundesamtes für Gesundheitswesen	D 43
Hünig S. Synthesen mit Trimethylsilicyanid	A 1	Stafast, H., Huber J.R. Laseranwendungen in Chemie und Analytik	A 109
Kiry M. Gedanken zum Risiko-Management der Produktheft- pflicht und zur Industrie-Haftpflichtversicherung	D 40	Tamm Ch. Chemie und Basel	A 276
Kromer E. Abluftreinigung bei Lösemittelmissionen	D 87	Ursprung H. Das Problem der Früherkennung in Bildungs- und Forschungspolitik	A 149
Künzi H. Thermische Sicherheitsuntersuchungen eines Natrium-2,4,5-trichlorphenolat-Reaktionsgemisches	D 162	Weber R.K. Was ist Qualität	D 22
Lock J. Ein neues und besseres Verfahren zur technischen Gewinnung von Chlor	D 253	Wegner G. Einige neuere Verfahren zur Synthese von übermolekularen Strukturen und Ordnungs- zuständen von Makromolekülen	A 63
Merz H. Zur Rolle der Chemie in der Qualitätssicherung von Materialien	D 202	Zimmermann H.E. The Bicycle Rearrangement; A Review of an Unusual Photochemical Reaction	A 423

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

A Übersichtsarbeiten / Forschung, Wissenschaft
 B Kurze Mitteilung
 C Vortragsreferate

D Angewandte Chemie / Chemie-Ingenieurwesen
 E Chronik
 F Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

A		Fischer M.	D 213	Künzi H.	D 162	Sambeth J.	D 128
Aegerter S.	D 215	Fischer P.B.	D 24	Kut O.M.	D 96, D 469	Samuelson B.I.	E 448
Albrecht-Bühler G.	E 177	Fricker H.	E 140	L		Sauerländer H.Ch.	E 448
Allan M.	A 457	Furlan M.	E 53	Le Bigot Y.	B 398	Seebach D.	E 177
Arigoni D.	E 176	Furlan V.	D 313	Lehn J.-M.	E 140	Seiler P.	C 83, D 305
Audoye P.	B 4	G		Lendi K.	E 52	Sianesi D.	C 302
B		Ganter Camille	E 177	Liefländer M.	C 159	Siegenthaler H.	E 177
Bär K.	D 47	Gaset A.	B 4, B 75, B 398	Lock J.	D 253	Siegrist A.E.	E 101
Barrett A.G.M.	C 248	Gehring W.	E 218	Lohse F.	E 101	Siegwart Y.	D 43
Batzer H.	C 158, E 174, E 176	Gellender M.	D 216	Luef W.	B 81	Simon W.	C 10
Baumgärtel H.	C 84	Gessinger G.H.	D 213	Lutz H.U.	C 125	Speiser A.P.	D 211
Bellus D.	E 482	El Gharbi R.	B 75	M		Stafast H.	A 109
Berg K.P.	C 83	Gisler M.	E 482	Marty W.	E 52	Steinbach F.	C 83
Bergström S.K.	E 448	Gorrichon J.P.	B 4	Mathieu J.	E 482	von Stockar U.	E 415
Bieri J.H.	B 7	Gossauer A.	E 322	Meinwald J.	D 86	Stucki J.W.	E 482
Binz H.	A 333	Grätzel M.	C 14	Menzel D.	C 127	Stula A.	E 101
Böhlen B.	D 431	Guisan O.	E 415	Merz H.	D 202	Sucrow W.	B 460
Böhni H.	E 322	Günter P.	E 322	Messner J.	E 53, E 101	Suppan P.	B 346
Bosshard R.	E 52	Günthard H.	E 140	Meyer V.R.	D 475	Sch	
Brunner H.	C 13	Gut G.	D 96	Moisar E.	C 12	Schaub B.	B 396
Büchel K.H.	C 195	H		Moser F.	A 387	Scheck L.M.	D 18
Bühlmann T.	D 469	Haas O.	E 174	Moser P.	E 101	Schleich K.	C 83
Bürgi H.B.	E 140	Habashi-Krayenbuhl D.	B 123	Müllen K.	E 53	Schlosser M.	B 396
Busch G.	E 322	Haerberli A.	E 140	Müller A.	C 157	Schneider D.	C 349
C		Hansen H.-J.	B 193	Müller M.D.	D 437	Schüler C.	D 211
Casnati G.	C 351	Haslam E.	C 304	Müller U.	D 403	Schulz R.C.	A 235
Castan P.	E 322	Hauenstein D.	E 101	Mützenberg A.	D 33	Schwarz G.	C 250
Chang J.-Y.	C 196	Hediger H.R.	C 301	N		Schweiger A.	E 140
Charnok J.S.	C 249	Heimgartner H.	B 7, B 78	Naef R.	E 482	Schwyzner-Nägeli R.	E 482
Cherbuliez E.	E 373	Heinelmann W.	E 140	Nelson J.H.	C 251	T	
Cherry R.	E 52	Heitler W.	E 53	Neuenschwander M.	B 119	Tamm Ch.	A 276
Christen H.-R.	E 322	Hemmi S.	A 333	Nitsche K.-St.	B 346	Tkatchenko I.	C 401
Clemetson K.J.	E 322	Henrici-Olivé Gisela	xxx	O		Toniolo C.	C 85
Colombo J.-P.	E 482	Hess R.	A 187	Obrecht D.	B 78	Tüller N.	E 52
Combremont J.-J.	B 154	Hinze J.	C 465	Oeschger H.	C 349	U	
Corey, E.J.	E 375	J. Hoigné	C 400	Ohloff G.	E 322	Ulrich B.	C 11
Crawack G.	D 353	Holden N.E.	D 258	P		Ursprung H.	A 149
D		Huber J.-R.	A 109	Peter H.H.	E 101	V	
Dannacher J.	E 482	Huber R.	C 196	Pino P.	E 140	Vanc J.R.	E 448
Delmas M.	B 75, B 398	Hünig S.	A 1	Pletscher A.	A 285	Vasella A.	E 52
Delmon B.	C 467	I/J		Poilblanc R.	C 125	Vogel P., C 10, C 302	
Dietrich V.	E 53	Isliker H.	E 265	Posternak Th. †	E 177, E 218	W	
Druey J.	E 52	Janjic D.	B 123	Primas H.	A 293	Wagner M.H.	E 101
Dünkelberg E.A. †	E 375	Jakober P.	F 417, F 451	Prochazka S.	C 352	Weber J.	B 154
Dutler H.	E 53	Jeger O.	C 401	R		Weber R.K.	D 22
E		Jerne N.K.	E 176	Rachon J.	B 463	Wegner G.	A 63
Eggli R.	D 169	Jörnvall H.	C 156	Reimann H.	C 83	Weis C.	C 101
Eicke H.-F.	A 241	Julia M.	C 303	Reissner J.	E 177	Weissmann Ch.	E 101
Eidinger A.	D 412	K		Renken A.	E 415	Wenger R.M.	E 443, C 469
El Charbi R.	B 398	Kagan H.B.	C 247	Reuther F.L.	D 210	Whiting M.C.	C 430
Elshafie S.M.	B 343, 463	Keese R.	B 81, C 300	Rhyner P.	E 174, E 260, A 273	Williams D.H.	C 429
Escher A.	D 37	Keller C.	B 119	Riesen W.	C 127	Wilson K.G.	E 448
F		Kessler H.	C 248	Robertson P.M.	C 83, D 305	Wirz J.	E 218
Fasel J.-P.	B 193	Kiss J.	E 101	Roch M.	B 154	Wolter H.	B 460
Fauchère J.-L.	E 322	Kiry M.	D 40	Roth J.	E 482	Y	
Favarger P.-Y.	D 365	Klug A.	E 448	Rutishauser M.	E 176	Yvon K.	E 482
Félix C.	D 13	Koblet H.	E 52	Rutschmann J.	D 19	Z	
Fenner M.	A 33	Köhler P.	E 52	S		Zeller H.R.	D 213
Fischer B.	D 29	Krähenbühl U.	C 161	Salomon C.M.	D 133	Zimmermann H.E.	A 423
Fischer-Homburger		Kreuter J.	E 322	Salzer A.	E 482		
Esther	E 177	Kromer E.	D 87				
		Kubeczkar K.-H.	E 482				

IV

Sachverzeichnis Table des matières Subject Index

- A Forschung, Wissenschaft
 B Kurze Mitteilungen
 C Vortragsreferate
 D Angewandte Chemie / Chemie-Ingenieurwesen
 E Chronik
 F Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

A			
Abluftreinigung bei Lösemittlemissionen	D 87	Chemistry and Complementarity	A 293
ACHEMA 82	D 210	Chiral Rhodium Complexes: Synthetic Aspects and Stereochemical Problems	C 247
ACHEMA 82, Teil I	F 417	Chlor, Ein neues und besseres Verfahren zur technischen Gewinnung von -	D 253
ACHEMA 82, Teil II	F 451	Chronik	E 52, E 101, E 140, E 176, E 218, E 265, E 322, E 375, E 415, E 448, E 482
ACHEMA-Ausstellerberichte	F 223	Computertomografie in der Kohleforschung	D 413
Adsorptionsschichten auf Metalloberflächen	C 127	Conformation of Small Peptides, Preferred -	C 85
Amphiphilic Molecules: Micelles and Micro-Phases, Self-Organization of -	A 241	Consecutive Hydrogenation Reaction Affected by Mass Transfer Phenomena, Modelling of -	D 96
Anéthole et l'Acétaldéhyde Catalysée par des Résines Echangeuses de Cations. Influence de la Solvation Relative des Espèces Réactives, Condensation entre I' -	B 75	Cyclosporin	C 464
Apolipoproteine: Struktur, Funktion und diagnostische Bedeutung	C 127	D	
Artificial Photosynthesis; Principles and Future Strategies, Generation of Hydrogen by -	C 14	Dehydrogenases, Structural, Functional and Evolutionary Relationships Among -	C 156
Atomic Weight — Love it or Leave it	D 258	Diaceton-L-sorbose, Die anodische Oxidation von - Ein neues Beispiel einer elektroorganischen Synthese im technischen Massstab	D 305
Autoantikörpern beim Zellaltern und Zellersatz, Funktion von -	C 125	2-Dimethylamino-3,3-dimethyl-4(3 H)-pyridons, Kristallstruktur eines -	B 7
B		Dinosaurier ausgestorben, Warum sind die - Folgerungen aus der Untersuchung von Sedimentproben	C 161
Basler Chemische Gesellschaft, 75 Jahre - Geschichte und Aufgaben der Gesellschaft	A 273	Dyes in Textiles of Archaeological and Art-Historical Interest, The Identification of -	C 430
Basler Chemische Gesellschaft, 75 Jahre - vom 17. Juni 1982	A 273	E	
Berichte, Informationen	F 60, F 488	Electron Scattering Experiments: Gas Phase Reactions Involving Free Electrons	A 457
Bescheinigungen, die der Deutsche Kalibrierdienst und der British Calibration Service ausstellen, Erklärung über die Gleichwertigkeit der -	D 319	Elektronenstrahlen	D 446
Bicycle Rearrangement; A Review of an Unusual Photochemical Reaction, The -	A 423	Elektronen negativität; Relikt oder Renaissance?	C 465
Bildungs- und Forschungspolitik	A 149	Energy for Industrial Nations by 1990, International Energy Agency Reports Coal Will Provide Greatest Share of New -	D 445
Biomimetic Terpene Synthesis, Problems and Progress in -	C 303	F	
Bleich- und Bleichfixierbad-Wiederauffrischung Theorie und Praxis der gegenwärtigen -	D 353	Flexible Domains in Proteins (Immunoglobulins, Trypsinogen, Citrate Synthase)	C 196
Buchbesprechungen	E 54, E 102, E 141, E 179, E 220, E 267, E 323, E 376, E 415, E 450, E 483	Fluorinated Polyethers	C 302
C		Flüssigphasenhydrierung von o-Kresol an einem Nickel-Katalysator, Einfluss der Absorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes auf die Globalkinetik der -	D 469
Carbanions: Convenient Chemical Chameleons	C 248	Forschung am Brown Boveri Forschungszentrum Dättwil Baden, Chemische -	D 213
C—C-Bond Formation Reactions	C 401	Forschung am Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich	C 401
CfG weiterhin auf Erfolgskurs	F 325	Forschungsgesetz, Bundesrat Hürlimann zum -	D 445
Chemical Education in the United States for Foreign Students, At home with the Guide to -	D 320	Forschungs-Situation, Methodologie und Effizienz, Gedanken zur -	A 387
Chemie-Dissertationen an Schweizer Hochschulen 1981	C 197	Forschung und Entwicklung bei Brown Boveri	D 211
Chemie: Eine Herausforderung für den Chemiker, Der Januskopf der -	A 285	Furannecarbonitril-2; Extension de la Méthode à d'autres Aldehydes Aromatiques et Aliphatiques, carboxaldehyde-2 en -	B 4
Chemie in der Qualitätssicherung von Materialien, Zur Rolle der -	D 202		
Chemie in Schule und Gesellschaft	C 301		
Chemie und Basel	A 276		
Chemie-Wirtschaft	F 61, F 107, F 148, F 185, F 234, F 272, F 332, F 386, F 421, F 455		

G			
Glosse: Das nächste Dia bitte!		D 414	
H			
heterogen katalytischen Reaktionen, Relaxationsmethoden zur Beobachtung intermediärer Spezies in -		C 83	
Hexachlorbenzol in der Schweiz — Ausmass und Hintergründe der Umweltkontamination		D 437	
Hochschulen in den 80er Jahren		D 256	
Homo and Heteropolymetallic Complexes, Contribution to the Analysis of the Cooperativity of the Sites of Reaction in some -		C 125	
HPLC		D 475	
Hückel Molecular Orbital Model and Making an Extensive Use of Graphic Facilities, Program Based on the -		B 154	
1-Hydroxynorbornen aus Norcampher, Synthese von		B 81	
I			
Immunsystem unter besonderer Berücksichtigung der Erkennungsstrukturen auf B- und T-Lymphozyten, Das -		A 333	
ionenselektiver Elektroden, Biochemische und klinische Anwendungen -		C 10	
Insects as Natural Products Chemists		C 86	
Insektenschäden an Metallen		D 372	
Instant-Ylid: ein lagerfähiges und gebrauchsfertiges Wittig-Reagenz		B 396	
IUPAC		D 216	
IUPAC Recommendations for Nomenclature, Recent -		D 372	
K			
Kantonschemiker im Spannungsfeld von Wirtschaft, Wissenschaft, Gesetzgeber und Konsument, Der -		D 403	
Kettenverlängerung von Carbonylverbindungen, Phosphoranaloga von Aminosäuren und Peptiden: -		B 462	
kilopascal, At home with the -		D 320	
Klimamechanismen im Zusammenhang mit physikalischen und chemischen Parametern, Klimageschichte und -		C 349	
Kohlenstoff: theoretische und synthetische Aspekte		C 300	
Kommunikation bei Insekten — am Beispiel der Schmetterlinge, Chemische -		C 349	
Komplexbildung mit Polymeren, Kooperative -		C 250	
Konformationsuntersuchungen cyclischer Peptide mit modernen NMR-Techniken		C 248	
Korngrössenanalyse im Laboratorium, Technologie und Geräte		F 180	
L			
Laboratoriums- und Apparatechnik	F 56, F 104, F 145, F 184, F 230, F 485		
Laboriumstechnik	F 269, F 327, F 382, F 420, F 453		
Laseranwendungen in Chemie und Analytik		A 109	
laser ready next year		D 481	
Lipids, Cardiac Performance and Enzyme Function, Dietary -		C 249	
M			
Makromolekülen, Einige neuere Verfahren zur Synthese von übermolekularen Strukturen und Ordnungszuständen von -		A 63	
Makromoleküls, Aspekte des -		C 158	
Mercur des Poissons des lacs Suisses, 1973-1979, Teneur en -		D 365	
Metallurgie, Physikalische -		D 213	
Monomere und Polymere, Einige neue -		A 235	
N			
Natrium-2,4,5-Trichlorphenolat enthaltenden Gemischen durch Differentialthermoanalyse, Untersuchung der thermischen Stabilität von -		D 133	
Natrium-2,4,5-trichlorphenolat-Reaktionsgemisches, Thermische Sicherheitsuntersuchungen eines -		D 162	
Neue Druckschriften	E 416, D 446, F 487		
Neue Firmenschriften	F 60, F 107, F 233, F 272, F 331, F 385, F 454		
Neues aus der Chemie		D 99	
Neue Zeitschriften		E 484	
O			
Oscillateur Chimique de Type Belousov-Zhabotinskii Impliquant l'Acide Phosphonacétique		B 123	
2-Oxazolin-5-onen und verwandten Verbindungen via Amidcyclisierungen, Eine einfache Synthese von -		B 78	
Ozon für die Chemie		D 213	
Ozonung von Wasser: «Wasserqualität» und Kinetik der Oxidation organischer Stoffe		C 400	
P			
Palladium and Platinum, Pentacoordination in the Chemistry of -		C 251	
Pentényl-2 Furanne avec des Aldéhydes Aliphatiques et Aromatiques Catalysée par des Résines Echangeuses de Cations: Obtention d'une Nouvelle Classe de Dérivés Trisubstitués du Méthane, Condensation du -		B 398	
Perhydro-6-cyclohexyl-2-naphthalenol Derivatives, Some Novel Liquid Crystalline -		B 460	
photographischen Elementarprozesses, Atomistische und thermodynamische Behandlung des -		C 12	
Physiker und Physik in der Industrie		D 212	
Pierre et les Moyens de Protection, La Dégradation de la -		D 313	
Polypeptides at the Picomole Level, Isolation and Structure Determination of -		C 196	
Polyphenols and their Association with Proteins, Plant -		C 304	
Produktehaftpflicht aus der Sicht des Juristen		D 37	
Produktehaftpflicht und zur Industrie-Haftpflicht- versicherung, Gedanken zum Risiko-Management der -		D 40	
6-Propylfulvene, Eigenschaften markierter -		B 119	
Proteolipide, Zur Biochemie der -		C 159	
Proton NMR Spectroscopy, Interactions by -		C 429	
Q			
Qualität, Was ist -		D 22	
Qualitätsförderung SAQ, Vorstellung der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für -		D 47	
Qualitätssicherung als Teil der Unternehmenspolitik		D 19	
Qualitätssicherung aus der Sicht des Betriebes		D 29	
Qualitätssicherung aus der Sicht des Bundesamtes für Gesundheitswesen, Gesetzliche Anforderungen an die Lebensmittel und -		D 43	
Qualitätssicherungssysteme in der chemischen Produktion pharmazeutischer Wirkstoffe		D 24	
Qualitätssicherung und Anlageninstandhaltung		D 33	
Qualitätssicherung und Produktehaftpflicht		D 18	
Quaternary Pyridinium Salts: Conversion of Primary Amines Into bis-Homologous Acids, Transalkylation and Transphenylation of -		B 343, B 463	

VI

R			
réactions à haute sélectivité dans le domaine de la chimie des composés phénoliques, Interactions faibles dans l'organisation des systèmes réactifs: une nouvelle -	C 351	Schweizerischen Komitees für Chemie 1911-1982, Abriss der Geschichte des -	E 373
S		Schweizerisches Komitee für Chemie	C 262
Selen — ein lebensnotwendiger Inhaltsstoff des Trinkwassers	D 446	T	
Seveso-Unfall, Der -	D 128	Technorama — Ziel, Zweck, Zukunft, Das -	D 215
sintering of silicon Carbide, Problems in -	C 352	Toxikologische Prüfung — Mythen und Fakten	A 187
Solvent Mixtures	B 346	Trimethylsilicyanid, Synthesen mit -	A 1
Spill-Over Phenomena Some Significance in Catalysis, Have -	C 467	Triplett-Di- π -Methan-Umlagerung von Allylbenzolen, Einfluss von α -Methylsubstituenten auf die -	B 193
Stickoxide: Belastung der Luft durch - Resultate von Messungen aus der Stadt Zürich	C 169	U	
Synchrotronstrahlung und ihrer Anwendung auf chemische Probleme, Einige Aspekte der -	C 84	Übergangsmetall-Komplexen, Asymmetrische Katalyse mit -	C 13
Synthesekonzeption zu neuen biologischen Wirkstoffen	C 195	Übergangsmetall-Schwefel-Komplexe und -Cluster sowie ihre bioanorganische Relevanz	C 157
System Technik AG (SYSTAG) — ein dynamischer Kleinbetrieb stellt sich vor	F 379	Umweltschutz, Aus dem Aufgabenbereich des Bundesamtes für -	D 431
Stereochemistry and Reactivity of π -Systems	C 302	V	
Sch		Veranstaltungen	E 53, E 101, E 140, E 177, E 218, E 267 E 322, E 376, E 415, E 449, E 482
Schadeninsekten sind ein lösbares Problem	D 480	Verfahrenstechnik	F 271, F 330, F 385
Schwefelhexafluorid (SF ₆)	D 412	Vitamin-C-Synthese, Präparative elektrolytische Methoden in der -	C 83
Schweizerischer Chemiker-Verbandes Mitteilungen des -		W	
E 50, E 140, E 174, E 218, E 264, E 322, E 375, E 482		Waldökosystemen, Physikalisch-chemische und chemische Aspekte des Stoffhaushalts von -	C 11
Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, 100 Jahre -	E 260		

Buchbesprechungen Livres commentés Book Reviews

Bailey R.T., North A.M. and Pethrick R.A., Molecular Motion in high polymers. International Series of Monographs on Chemistry	143	- Part. C 8:	Mn - Manganese. Compounds of Manganese with Silicon	222
v. Ballmoos Roland The ¹⁸ O-Exchange Method in Zeolite Chemistry. Synthesis, Characterization and Dealumination of High Silica Zeolites	378	- A 5:	Sc, Y, La-Lu Seltenerdelemente Y, La und Lanthanide Geochemische Gesamterde	103
Berthold W. und Löffler U., Lexikon sicherheitstechnischer Begriffe in der Chemie	221	- Part. C 4a:	Sc, Y, La-Lu Rare Earth Elements. Chlorides. Comparative Data	379
Bock Rudolf, Methoden der Analytischen Chemie, Band 2: Nachweis- und Bestimmungsmethoden, Teil 1	55	- Part. D 2:	Sc, Y, La-Lu Rare Earth Elements. Coordination Compounds (Continuation)	179
Boenig Herman V., Plasma Science and Technology	484	- Supplement Volume B1:	Se - Selenium. Compounds with Hydrogen, Oxygen, Nitrogen	222
Brauer H. und Varma Y.B.G., Air Pollution Control Equipment	102/103	- Supplement Volume B1:	Si - Silicon. Silicon and Noble Gases. Silicon and Hydrogen (including SiHn - Oxygen Compounds)	415
Clarke, M.J., J.B. Goodenough, P. Hemmerich, J.A. Ibers, C.K. Jørgensen, J.B. Neilands, D. Reinen, R. Weiss, R.J.P. Williams, Solar Energy Materials. Vol. 49 of: Structure and Bonding	484	- Part. 8:	Sn - Organotin Compounds. Organotin Iodides.	54
Cullis C.F. and Hirschler M.M., The combustion of organic polymers. International Series of Monographs on Chemistry	221	- Supplement Volume 1:	Tc - Technetium. General Properties. Isotopes. Production. Biology	450
Dickerson R.E. and Geis I., Chemie — eine lebendige und anschauliche Einführung	143/144	- Supplement Volume A4:	U - Uranium Behavior of Uranium Fuels in Nuclear Reactors. Reprocessing of Spent Nuclear Fuels	267
Dugas H. und Penney C., Bioorganic Chemistry. A Chemical Approach to Enzyme Action	483	- Supplement Volume A5:	U - Uranium. Spectra	415
Ebel Hans F. und Bliefert C., Das naturwissenschaftliche Manuskript. Ein Leitfaden für seine Gestaltung und Niederschrift	377	- Supplement Volume C 14:	U - Uranium. Compounds with Phosphorus, Arsenic, Antimony, Bismuth, Germanium	144
Fiechter A., Advances in Biochemical Engineering. Vol. 19: Reactors and Reactions Vol. 20: Bioenergy	142/143 379	- Supplement Volume D2:	U - Uranium. Solvent Extraction of Uranium	323
Geissler M., Polarographische Analyse. Moderne Spurenanalytik, Band 5	103	Halpern M.G., Industrial Enzymes from Microbial Sources. Recent Advances		103
Geoffrey C. et al., Intermolecular Forces. Their Origin and Determination International Series of Monographs on Chemistry	220	Jakubke H.-D. und Jeschkeit H., Lexikon Biochemie. 2. verbesserte Auflage		378/379
Gmehling J., Onken U. and Arlt, W., DECHEMA Chemistry Data Series. Vol. I: Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Part. 1a: Aqueous-Organic Systems (Supplement)	378	Jakubke H.-D. und Jeschkeit H., Aminosäuren, Peptide, Proteine		450
Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Auflage - Supplement Volume 1: Ac - Actinium	179	Keller G., Über das Denken in Modellen. Ein Beitrag zur Didaktik der Chemie		324
- Supplement Volume 2: B - Boron. Elemental Boron, Boron Carbides	144	Klemmer G. und Vollmer G., Chemie — Erfahren und Erforschen. Allgemeine und anorganische Chemie		324
- Teil A: Fe - Eisen-Organische Verbindungen Ferrocen 5	222	Klingmüller W., Erbforschung heute		416
- Part. B 6: Fe - Organoiron Compounds. Mononuclear Compounds 6	141	Krafft F., Im Schatten der Sensation. Leben und Wirken von Fritz Strassmann		102
- Part. C 5: Fe - Organoiron Compounds. Binuclear Compounds 5	141	Metzner H., Die Zelle. Struktur und Funktion		144
- Part. 9: F - Perfluorohalogenoorgano Compounds of Main Group Elements. Aliphatic and Aromatic Nitrogen Compounds (Conclusion)	144	Neumüller O.-A., Römpps Chemie-Lexikon, Band Cm - G, 8. Auflage		450
- Supplement Volume 3: F - Fluorine. Compounds with Hydrogen	267/268	Pretsch, Clerc, Seibl, Simon., Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden. 2. und ergänzte Auflage, Band 15		102
- Part. C 7: Mn - Manganese. Compounds of Manganese with Boron and Carbon	141	Primas, H., Lectures Notes in Chemistry. Chemistry Quantum Mechanics and Reductionism. Vol. 24		221/222
		Rautenbach R. und Albrecht R., Grundlagen der chemischen Technik. Membrantrennverfahren. Ultratiltration-Umkehrosmose		141
		Riederer J., Kunstwerke chemisch betrachtet. Materialien Analysen Altersbestimmung		54/55

VIII

Schenk E., Chemie aktuell	55	Ullmann Encyklopädie der technischen Chemie., 4. Aufl.	
Schwedt G., Fluorimetrische Analyse. Methoden und Anwendungen	378	Band 5: Analysen- und Messverfahren	141/142
Schweiz. Lebensmittelbuch		Band 6: Umweltschutz und Arbeitssicherheit	268
- Kapitel 61: Enzymatische Bestimmungen	179	Zwischenregister zu Band 7 - 18	141/142
- Kapitel 12: Fleischextrakte, Bouillonpräparate, Sulzen, mit Sachverzeichnis		Band 19: Polyacril bis Quecksilber	141/142
- Kapitel 13: Würzen, Suppen, Saucen, mit Sachverzeichnis	220	Band 20: Radionuklide bis Schutzgase	268
- Kapitel 48: Gebrauchsgegenstände aus Kunststoff, mit Sachverzeichnis	483	Vollmer G., Sprache und Begriffsbildung im Chemieunterricht	55
Teilheimer W., Synthetic Methods of Organic Chemistry. Vol. 35: Yearbook 1981	143	Zander M., Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis. Band 17: Fluorimetrie	324
Torrey S., Health Care Products. Recent Developments. Chemical Technology Review No. 196	323/324		

Forschung, Wissenschaft

Synthesen mit Trimethylsilylcyanid*

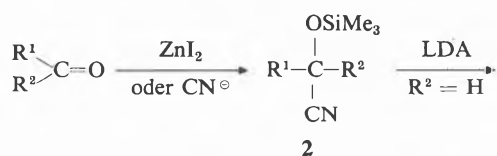
S. Hünig

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg

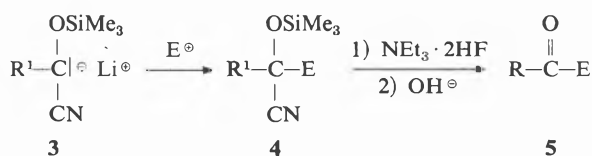
Die von drei Arbeitskreisen [1] gleichzeitig beschriebene glatte Addition von Trimethylsilylcyanid (**1**) an Aldehyde und Ketone zu den Addukten **2** lässt sich präparativ mehrfach ausnutzen.

1 Me_3SiCN

+



2
 $\text{R}^1 = (\text{Het})\text{Ar } \alpha, \beta\text{-unges.}$

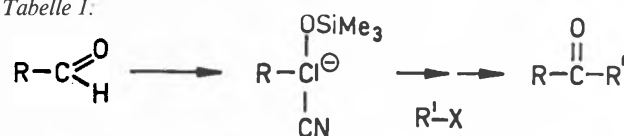
**3****4****5**

Es wird vorwiegend die durch Umpolung nach **2** → **5** mögliche nucleophile Acylierung besprochen, die zwar auf (hetero)aromatische und α, β -ungesättigte Aldehyde beschränkt ist, aber dort gegenüber den bekannten Methoden [2] Vorteile bietet, u. a. wegen der milden Bedingungen des Schrittes **4** → **5**.

Tabelle 1 zeigt ein breites Spektrum an geeigneten Alkylierungsmitteln (**3** → **4**), zu denen nicht nur leicht eliminierende wie $\text{R}_3\text{C}-\text{I}$ und $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{Br}$, sondern auch Arylsulfonsäureester gehören [3,4]. Dabei wird das aus dem umgepolten Crotonaldehyd erzeugte ambidente Anion nur in α -Position angegriffen (Schema 1). Mit zunehmend elektronenziehenden Substituenten kommt es schliesslich zur γ -Alkylierung, wie die Versuchsserie mit dem wenig selektiven MeI zeigt [4,5] (Tabelle 2), so dass β -alkylierte, gesättigte Carbonsäuren resultieren (= Redox-Umpolung).

* Gekürzter Vortrag vom 4. November 1981, gehalten vor der Chemischen Gesellschaft Zürich.

Tabelle 1:



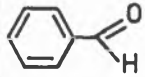
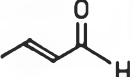

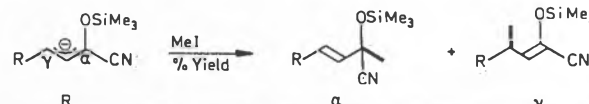
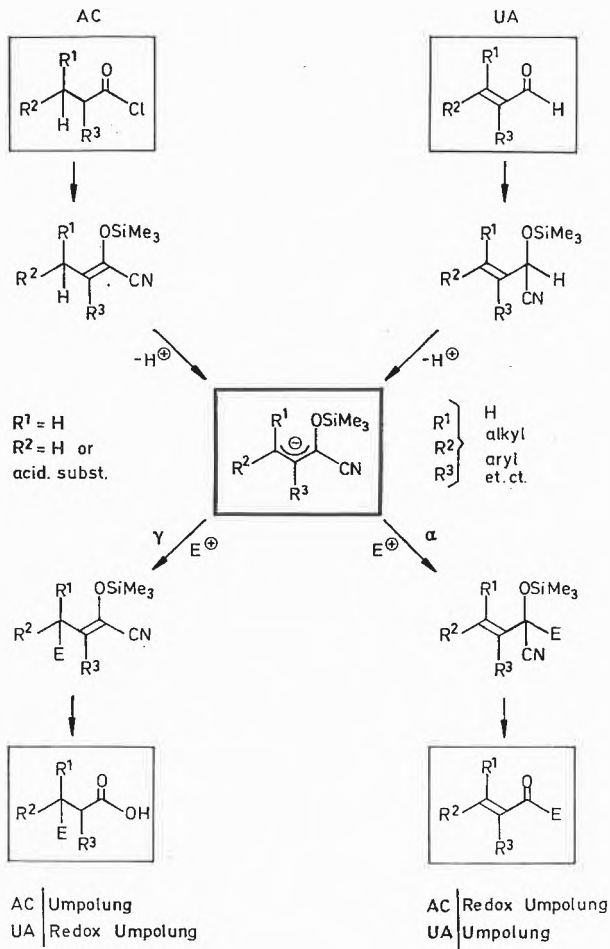
	R^1-X	
72	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$	73
95	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$	82
75	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{I}$	53
96	PhCH_2Br	76
62	$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	76
30	$\frac{1}{2} \text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	32
60	 - $\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$	53
91	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OTs}$	62
80	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OTs}$	70

Tabelle 2:



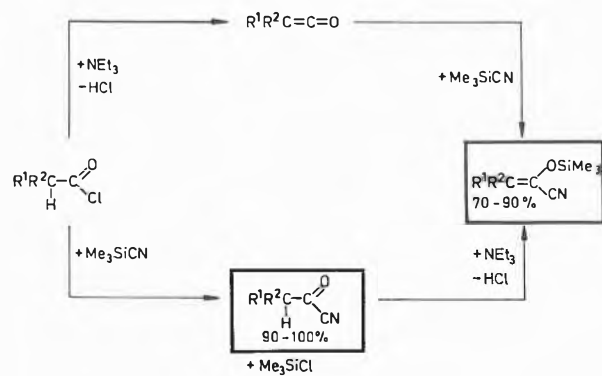
R	α	γ
H, Alkyl	80	100
EtO	83	100
MeS	66	100
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	90	100
C_6H_5	93	60
Me_3Si	77	40
CO_2Et	83	0

Schema 1: Umpolung und Redoxumpolung α, β -ungesättigter Aldehyde (UA) und gesättigter Säurechloride (AC)



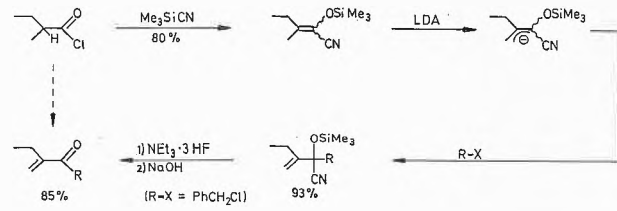
1 reagiert ebenfalls sehr glatt mit Ketenen und Säurechloriden zu α -Trimethylsilyloxy-acrylnitrilen (Schema 2) [6].

Schema 2: Synthese von Acylcyaniden und α -Trimethylsilyloxyacrylnitrilen

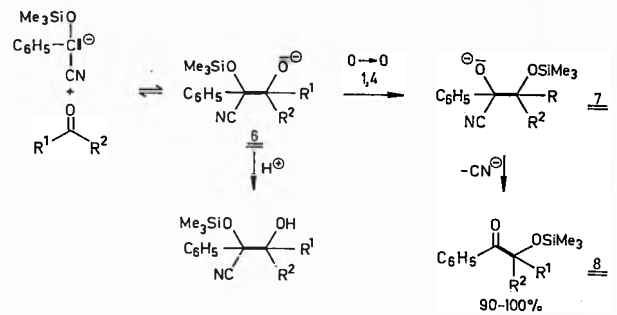


Diese neue Verbindungsklasse lässt sich zu den sonst aus α, β -ungesättigten Aldehyden zugänglichen ambidenten Anionen deprotonieren, wenn R^1 und R^2 die in Schema 1 angegebenen Kriterien erfüllen. Mit $\text{R}^1, \text{R}^2 > \text{CH}_3$ tritt

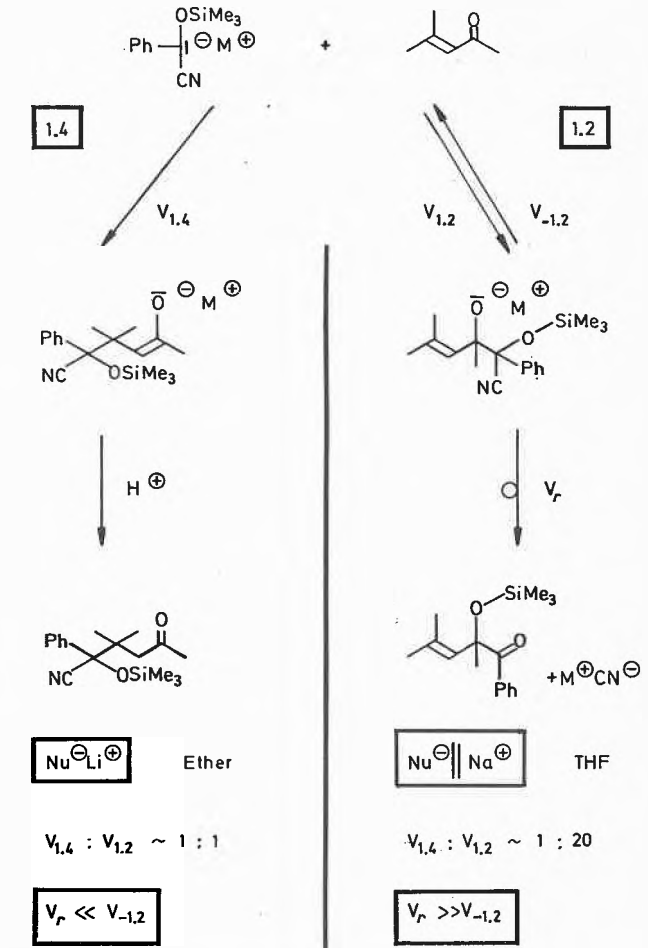
Schema 3: Redox-Umpolung von α -Methylcarbonsäuren zu α -Methylenketonen



Schema 4: Acyloine durch nucleophile Acylierung



Schema 5: Kinetisch kontrollierte 1,2- und thermodynamisch kontrollierte 1,4-Addition von 3 ($\text{R}^1 = \text{Ph}$) an Mesityloxid, modifiziert durch O,O-Silylgruppenwanderung.



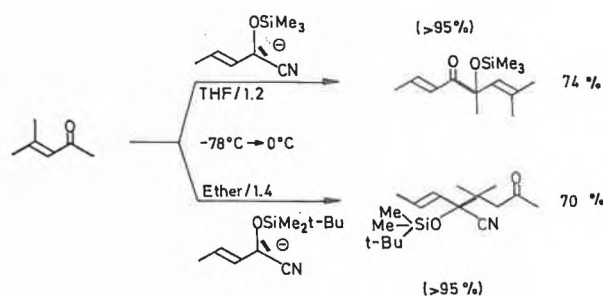
keine Deprotonierung ein. Damit lassen sich α -Methylcarbonsäuren unter Redox-Umpolung spezifisch in α -Methylenketone umwandeln, wie das Beispiel in Schema 3 zeigt [7].

Die Addition von Aldehyden und Ketonen an **3** verläuft praktisch quantitativ, da das Primäraddukt **6** sehr rasch durch 1,4-O,Silylwanderung irreversibel über **7** in **8** umgewandelt wird. (Schema 4) [8].

Bei der Addition von **3** ($R^1 = \text{Ph}$) an α,β -ungesättigte Ketone bestimmt die Geschwindigkeit dieser Silylverschiebung relativ zur reversiblen 1,2-Addition nach Schema 5 das Verhältnis der entstehenden 1,2- und 1,4-Addukte.

Im Gegensatz zu zahlreichen Literaturbeispielen entsteht daher im *polaren* Solvens (THF) mit schwach komplexierendem Kation (Na^\oplus) $> 95\%$ 1,2-Addukt. Hier ist $v_{1,2} \gg v_{1,4}$ und $v_r \gg v_{-1,2}$ infolge der geringen Komplexbildung des $-\text{O}^\ominus$ im primären 1,2-Addukt. In Ether hingegen mit Li^\oplus als Gegenion (Kontaktionenpaare) wird die Silylgruppenwanderung so verlangsamt ($v_r \ll v_{-1,2}$), dass sich mit zahlreichen α,β -ungesättigten Ketonen das thermodynamisch stabilere 1,4-Addukt auf $> 95\%$ anreichert [9]. Dieses Prinzip lässt sich auf die präparativ wichtigeren umgepolten α,β -ungesättigten Aldehyde ausdehnen. Selbst mit dem wenig zur konjugierten Addition neigenden Mesityloxid lässt sich die Reaktion quantitativ zum 1,4-Addukt lenken. Wie Schema 6 zeigt, wird in diesem Beispiel die kritische Silylwanderung durch den *t*-Butyldimethylsilylrest gebremst. [9].

Schema 6: Gezielte 1,2- bzw. 1,4-Addition von **3** ($R^1 = \text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}-$) an Mesityloxid.



Literatur

- 1) a) D. A. Evans und L. K. Truesdale: *Tetrahedron Lett.* 1973, 4929;
b) W. Lidy und W. Sundermeyer: *Chem. Ber.* 106 (1973) 587;
c) H. Neef und R. Müller: *J. Prakt. Chem.* 315 (1973) 367.
- 2) Übersicht: 2a) D. Seebach: *Angew. Chem.* 81 (1969) 690; D. Seebach: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 639;
2b) O. W. Lever jr.: *Tetrahedron* 32 (1976) 1943.
- 3) K. Deichert, U. Hertenstein, S. Hünig und G. Wehner: *Chem. Ber.* 112 (1979) 2045.
- 4) U. Hertenstein, S. Hünig und M. Öller: *Chem. Ber.* 113 (1980) 3783.
- 5) Dissertation R. Schaller: Würzburg 1980.
- 6) U. Hertenstein, S. Hünig, H. Reichelt und R. Schaller: *Chem. Ber.* 115 (1982) 261.
- 7) Unveröffentlichte Versuche mit R. Schaller und H. Reichelt.
- 8) S. Hünig und G. Wehner: *Chem. Ber.* 112 (1979) 2062.
- 9) Unveröffentlichte Versuche mit W. Schweeberg unter teilweiser Korrektur des früher beschriebenen Mechanismus (S. Hünig und G. Wehner: *Chem. Ber.* 113 [1980] 302).

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.

Transformation Directe du Furrannecarboxaldehyde-2 en Furrannecarbonitrile-2; Extension de la Méthode à d'autres Aldehydes Aromatiques et Aliphatiques *

Paul Audoye, Antoine Gaset ** et Jean-Pierre Gorrichon

Laboratoire de Chimie Organique et d'Agrochimie Ecole Nationale Supérieure de Chimie (INP Toulouse)
118, route de Narbonne – France 31077 Toulouse Cédex

Abstract

A new one-pot synthesis of furanne-2-carbonitrile using hydroxylamine hydrochloride and N-methylpyrrolidone is described. An extension to other aldehydes (aliphatic, aromatic) is presented.

De nombreuses méthodes de synthèse permettent la transformation d'aldéhydes en nitriles [1, 2, 3]. Une des plus utilisées est la déshydratation de l'oxime de l'aldéhyde. Bien qu'une grande variété de réactifs ait été utilisée, beaucoup de ces méthodes conduisent, soit à des rendements faibles, soit à des coûts excessifs et plus important encore, à un manque de généralité vis-à-vis des aldéhydes dans leur ensemble. Ceci est encore plus sensible dans le cas d'aldéhydes hétérocycliques et plus particulièrement pour l'obtention du furonitrile à partir du furfural dans des conditions industrielles intéressantes [1, 2, 4 à 13]. Nous avons donc entrepris une étude de cette réaction à partir, notamment, des résultats de *Olah* [14] et *Van Es* [15].

Particularité des aldéhydes hétérocycliques à cinq chaînons

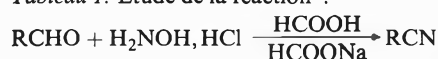
Olah propose de porter au reflux (30 à 60 minutes) une solution de l'aldéhyde et de chlorhydrate d'hydroxylamine dans l'acide formique à 95–98 %. Si cette méthode s'avère très positive pour les aldéhydes aromatiques, en revanche, le furfural et ses homologues soufré et azoté ne conduisent qu'à la formation de leurs oximes. Un accroissement du temps de réaction produit bien une amélioration du rendement (en 12 h, on obtient un mélange 80–20 furfuraldoxime-furonitrile) mais, parallèlement, on observe une dégradation de plus en plus importante du milieu réactionnel.

* Reçu le 11 novembre, 1981

** Auteur à qui doit être envoyé toute correspondance:
Pr. A. Gaset, Laboratoire de Chimie Organique et d'Agrochimie, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 118, route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cédex

On peut donc émettre l'hypothèse que la réaction, en série hétérocyclique, est freinée par la stabilité des formiates d'aldoximes, intermédiaires postulés par *Olah*. Dans le cas du benzaldéhyde et de ces dérivés, il semble que l'effet thermique seul, soit suffisant pour provoquer l'élimination souhaitée. Or, pour une réaction d'élimination, on sait que si la chaleur est un facteur favorable, l'addition d'une base dans le milieu peut également la favoriser. C'est pourquoi, nous appuyant sur les travaux de *Van Es* [15], nous avons étudié les effets de l'addition d'un sel. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 1 et confirment que les effets conjugués de la température et d'une base sont bénéfiques pour la réaction d'élimination étudiée.

Tableau 1: Etude de la réaction^a:



Aldéhyde	Nitrile	Rdt [%] ^b
Furfural	Furonitrile	75
Nitro-5-Furfural	Nitro-5 Furonitrile	45 ^c
Thiophénecarboxaldéhyde-2	Thiophénecarbo-nitrile-2	83

^a Durée de la réaction: 30 mn; température: 100 °C

^b Pourcentages déterminés par analyse en R. M. N. du proton, des bruts réactionnels.

^c On note la présence d'une quantité appréciable d'oxime non transformée.

Rôle d'un milieu aprotique basique

En nous appuyant sur divers résultats de la littérature [10, 16–19], nous avons alors pensé que l'emploi d'un milieu aprotique basique, dans lequel l'eau est miscible, doit favoriser la formation des nitriles. Les solvants ainsi définis, les plus couramment utilisés, sont bien connus [20]. Toutes les réactions ont été menées à la même température (110 °C) et pendant le même temps (30 mn). Les

resultats sont donnés dans le tableau 2. Les meilleurs rendements sont obtenus dans le diméthylsulfoxyde. Malheureusement, la réaction est violente, exothermique et difficilement contrôlable. Elle conduit, de plus, à la destruction partielle du solvant en diméthylsulfure. Les mêmes phénomènes sont observés pour l'hexaméthylphosphorotriamide.

Tableau 2: Etude de la réaction^a:

Solvant	Eb ₇₆₀ [°C]	% Produits obtenus ^b		
		Furfural	Furfural-doxime	Furonitrile
Diméthoxyéthane	85	20	80	traces
N, N, N', N'-tetra-méthylène diamine	121	5	90	5
Carbonate de propylène	185	c	c	c
Tetraméthylurée	176,5	25	60	15
Diméthylacétamide	166	15	55	30
N-Méthylpyrrolidone	202	0	75	25
Diméthylformamide	153	0	85	15
Hexaméthyl-phosphorotriamide	235	0	85	15
Diméthylsulfoxyde	189	0	0	100

^a Durée de la réaction: 30 mn; température: 110°C sauf dans le cas du Diméthoxyéthane (85°C)

^b Ces pourcentages ont été déterminés par CPV (cf partie expérimentale)

^c Dégradation très importante du milieu

Tableau 3: Transformation du furfural en furonitrile^a: effets de la température et de la durée de réaction

Température [°C]	Durée de la réaction [mn]	D. M. F.		N. M. P.	
		Pourcentages ^b oxime	Pourcentages ^b nitrile	Pourcentages ^b oxime	Pourcentages ^b nitrile
100	30	95	5	90	10
	60	90	10	80	20
	120	85	15	75	25
120	30	85	15	60	40
	60	80	20	40	60
	120	70	30	15	85
140	30	75	25	0	100
	60	70	30	0	100
	120	65	35	0	100

^a Dans tous les cas, le furfural initial est totalement consommé.

^b Ces pourcentages ont été déterminés par CPV (cf. partie expérimentale).

L'étude complémentaire pour la détermination des meilleures conditions opératoires a été poursuivie, mais

limitée aux cas du diméthylformamide et de la N-méthylpyrrolidone, en faisant varier la température et la durée de réaction (cf. tableau 3).

Effet particulier de la N-méthylpyrrolidone (N. M. P)

On peut donc obtenir, en utilisant la N. M. P., une transformation totale du furfural en furonitrile [21]. Il n'en est pas de même avec le D. M. F., car, il nous a été possible de vérifier qu'à plus haute température (155°C) et pour une durée plus longue (3h), il reste encore de l'oxime (15-85%, oxime-nitrile).

Dans le cas de la N. M. P., en étudiant l'influence de la durée de la réaction à une température fixe, on peut montrer que c'est pour des températures de l'ordre de 110-120°C que le taux de formation du furonitrile devient important. D'autre part, à 140°C, même pour des temps de contact courts (30 mn), on peut transformer quantitativement le furfural en furonitrile sans dégradation du milieu (cf. figure 1).

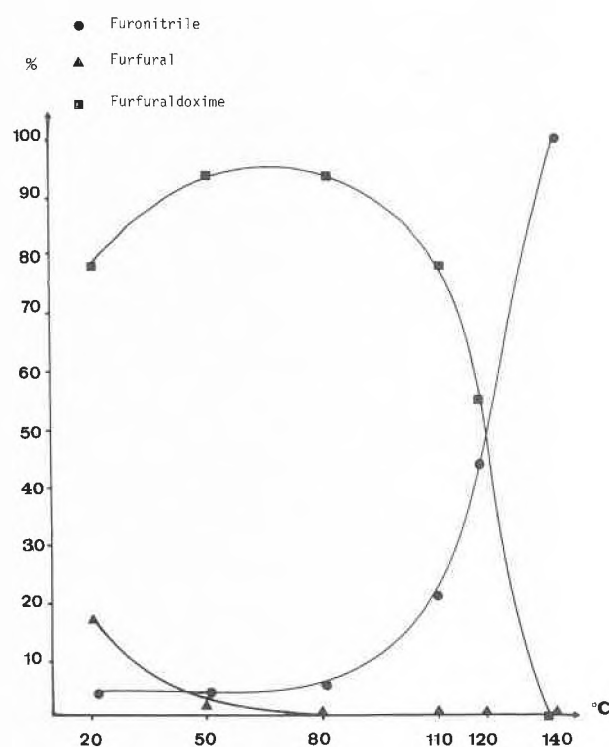


Fig. 1: Influence de la température sur la réaction de transformation du furfural en furonitrile: solvant N-méthylpyrrolidone, durée de la réaction: 30 mn.

Généralisation de la méthode

Nous avons alors tenté de généraliser cette voie de synthèse à divers aldéhydes aromatiques, hétérocycliques ou aliphatiques. Comme en témoignent les données du tableau 4, cette méthode est applicable à tous les types d'aldéhydes dans des conditions de température modérées et en un temps relativement court.

Tableau 4: Conditions d'obtention d'un nitrile à partir de divers aldéhydes (Rdt: 100%^a)

Aldéhyde	Température [°C]	Durée de la réaction [mn]
Hexanal	90	60
Isovaléraldéhyde	90	60
Benzaldéhyde	140	10
Methoxy-4 benzaldéhyde	140	60
Hydroxy-4 methoxy-3 benzaldéhyde (vanilline)	140	30
Méthylènedioxy-3,4 benzaldéhyde (piperonal)	140	30
Nitro-5 furannecarboxaldéhyde-2	140	60
Nitro-5 thiophenecarboxaldéhyde-2	140	60

^a Rendement déterminé par CPV (cf partie expérimentale)

Partie expérimentale

Synthèse des nitriles

Les modes opératoires proposés par Olah [14] et Van Es [15] ont été utilisés sans modification.

Pour la conversion du furfural en furonitrile dans un solvant aprotique polaire, nous avons opéré comme suit:

Dans un réacteur chauffé par un bain de paraffine on place 0.05 moles de furfural. Quand la température souhaitée est stabilisée à l'intérieur du réacteur, on introduit lentement le mélange constitué par 0,065 moles de chlorhydrate d'hydroxylamine et 25 cm³ du solvant choisi. Au bout du temps fixé, le réacteur est vigoureusement refroidi et on analyse le brut réactionnel par CPV.

Analyse des bruts réactionnels

Elle a été réalisée par chromatographie en phase vapeur sur un appareil Intersmat IGC 120 DFB muni d'une colonne OV 17, 10% sur chromosorb WAW silanisé de 3 mètres de long. Les conditions opératoires sont les suivantes: température de l'injecteur 220°C, température du détecteur 260°C, température du four 170°C, pression du gaz vecteur 1,4 bar. La colonne a été préalablement étalonnée sur des échantillons contenant différents pourcentages nitrile-aldéhyde-oxime.

Remerciements

Ce travail a été en partie financé par les Ministères des Universités et de l'Industrie dans le cadre d'un contrat programme.

Références

- 1 D. T. Mowry: Chem. Rev., 42, 189 (1948).
- 2 K. Friedrich et K. Wallenfels: The Chemistry of the Cyano group, Z. Rappoport, Ed. Interscience, New York, 1970.
- 3 Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section B – organic chemistry, Ed. Chemical Society, London, 69, 358 (1972); 70, 689 (1973); 71, 444 (1974); 72, 340 (1975); 73, 332 (1976); 74, 338 (1977); 75, 318 (1978).
- 4 G. Sosnovsky, J. A. Krogh et S. G. Umhoefer: Synthesis, 722 (1979).
- 5 H. Suzuki, T. Fuchita, A. Iwasa et T. Mishina: Synthesis, 905 (1978).
- 6 G. A. Olah et Y. D. Vankar: Synthesis, 702 (1978).
- 7 J. B. Bapat, R. J. Blade, A. J. Boulton, J. Epszajn, A. R. Katrietzky, J. Lewis, P. Molina-Buendia, P. L. Nie, C. A. Ramsden: Tetrahedron Letters, 2691 (1976).
- 8 A. Antonova et S. Hauptmann: Z. Chem., 16, 17 (1976).
- 9 J. G. Krause et S. Shaiku: Synthesis, 502 (1975).
- 10 N. O. Vesterager, E. B. Pedersen et S. O. Lawesson: Tetrahedron, 30, 2509 (1974).
- 11 G. Rosini, G. Baccolini et S. Cacchi: J. Org. Chem., 38, 1060 (1973).
- 12 S. Saijo et N. Ito: Japan Kokai, 7217, 702, (1972).
- 13 P. M. Streeter et F. J. Bartulin: Rev. Real Acad. Cienc. Exactas, Fis. Natur., Madrid, 62, 497 (1968).
- 14 G. A. Olah et T. Keumi: Synthesis, 112 (1979).
- 15 T. Van Es: J. Chem. Soc., 112 (1965).
- 16 H. Hartmann et J. Liebscher: Ger (East) Patent, 117, 872, (1976). CA 85: 93176e).
- 17 J. Liebscher et H. Hartmann: Z. Chem., 15, 302 (1975).
- 18 B. A. Trofimov, A. L. Mikhaleva, S. E. Korostova, L. N. Balabanova et A. N. Vasil'ev: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 690, (1976).
- 19 J. Nishikido et T. Kato: Japan Kokai 7414, 442 (1974).
- 20 C. A. Agami: Chim. et Ind., 9, 1053 (1970).
- 21 A. Gaset, J. P. Gorrichon et P. Audoye: Fr. Demande, 80, 153, 35 (1980).

Kristallstruktur eines 2-Dimethylamino-3,3-dimethyl-4(3H)-pyridons*

Jost H. Bieri, Roland Prewo und Heinz Heimgartner**

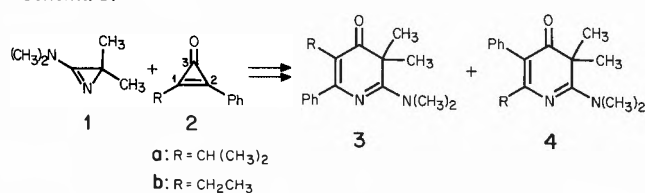
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

Abstract

3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirine (1) reacts with alkyl phenyl substituted cyclopropanones 2 in benzene at 130°C to give a mixture of the two isomeric 4(3H)-pyridones 3 and 4, resulting from a nucleophilic attack at C(2) and C(1) of the cyclopropanone. In acetonitrile the isomer 3 is formed exclusively. The crystal structure of the 5-isopropyl derivative 3a (R = CH(CH₃)₂) has been established by X-ray structure determination.

Vor einiger Zeit berichteten wir in dieser Zeitschrift über die Reaktion von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin (1) mit Cyclopropanonen [1] (siehe auch [2]). So wird z. B. aus der Umsetzung von 1 mit Diphenylcyclopropanon (2, R = Ph) in 70 % Ausbeute das 2-Dimethylamino-3,3-dimethyl-5,6-diphenyl-4(3H)-pyridon (3, R = Ph) isoliert. Wird die Reaktion mit einem Alkylphenyl-cyclopropanon (2, R = Alkyl) in Benzol bei 130°C ausgeführt, erhält man in guter Ausbeute ein Gemisch der isomeren 2-Dimethylamino-3,3-dimethyl-4(3H)-pyridone 3 und 4; in Acetonitril bei 110° verläuft die Umsetzung dagegen unter selektiver Bildung des 5-Alkyl-6-phenyl-substituierten Derivates 3***.

Schema 1:



Die Strukturzuordnung der beiden isomeren Verbindungen 3a und 4a bzw. 3b und 4b trafen wir anhand der chemischen Verschiebungen der α -C-Atome des Alkylrestes R sowie selektiver Entkopplungsexperimente in den ¹³C-NMR-Spektren und mit Hilfe des massenspektrometrischen Fragmentierungsverhaltens [1]. Saure Hydrolyse der Pyridone 3 und 4 führt zu den entsprechenden 1,2,3,4-Tetrahydropyridin-2,4-dionen und Reduktion mit NaBH₄ in 85 %igem Äthanol zu den entsprechenden 2,3-Dihydro-4(1H)-pyridonen. Die ¹³C-NMR- und Massen-Spektren dieser Derivate bestätigen die für 3 und 4 getroffene Strukturzuordnung [3].

* Eingegangen am 1. Dezember 1981.

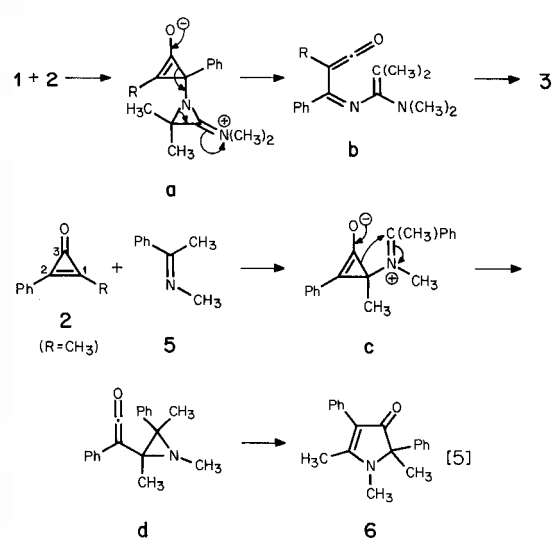
** Korrespondenzadresse: PD Dr. H. Heimgartner, Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich.

*** Die Umsetzungen von 1 und 2 in Dimethoxyäthan liefern als überwiegendes Hauptprodukt das Isomere vom Typ 3.

Der postulierte Reaktionsmechanismus (vgl. dazu [4]) für die Bildung der Pyridonderivate 3 und 4 ist in Schema 2 skizziert. Dabei führt der nucleophile Angriff des Azirin-Stickstoffatoms am phenyl-substituierten Cyclopropanon-C-Atom (C(2)) zum Zwischenprodukt a, welches unter Umlagerung via das Keten b das Hauptprodukt 3 liefert. Entsprechend liefert der Angriff an C(1) des Cyclopropanons das isomere 4(3H)-Pyridon 4.

Von Eicher und Mitarbeitern ist kürzlich ausführlich über Umsetzungen von Cyclopropanonen mit offenkettigen Iminen berichtet worden [5] (siehe auch dort zitierte Literatur), die in vielen Fällen unter Ringerweiterung zu 5- oder 6-gliedrigen Stickstoffheterocyclen führen. So werden z. B. mit Ketiminen 2-Pyrrolin-4-one vom Typ 6 (Schema 2) erhalten.

Schema 2:



Es ist nun auffallend, dass sich bei der Reaktion von Methyl-phenylcyclopropanon (2, R = CH₃) mit N-(α -Methylbenzyliden)methylamin (5) in Dimethoxyäthan ausschliesslich das 2-Methyl-3-phenyl-Derivat 6 bildet; das 3-methyl-2-phenyl-substituierte Isomere tritt nicht auf. Als Reaktionsmechanismus ist u. a. (für einen alternativen Mechanismus siehe [5]) ein nucleophiler Angriff des Imin-Stickstoffatoms am alkyl-substituierten Cyclopropanon-C-Atom (C(1)) unter Bildung des Zwitterions c denkbar. Letzteres lagert sich dann via das als Zwischenprodukt nachweisbare Keten d in das Produkt 6 um. Der bevorzugte nucleophile Angriff am alkyl-substituierten C-Atom stimmt mit der berechneten Elektrodichteverteilung des Cyclopropanonsystems (siehe

[6]) insofern überein, als C(1) elektrophiler erscheint als C(2). Allerdings weist C(3) die deutlich geringste Elektronendichte auf.

Infolge der widersprüchlichen Befunde über die Regioselektivität des nucleophilen Angriffes des Azirins **1** und des Ketimins **5** an Alkyl-phenyl-cyclopropenonen sicherten wir die Strukturzuordnung der Produkte **3** und **4** durch eine Röntgen-Kristallstrukturbestimmung des Hauptproduktes der Umsetzung von **1** und **2a** ab.

Kristallstrukturbestimmung von 2-Dimethylamino-5-isopropyl-3,3-dimethyl-6-phenyl-4(3H)-pyridon (**3a**) (bei Raumtemperatur)

Kristalldaten. Gelbe Kristalle, Raumgruppe $P2_1/c$; Gitterparameter: $a = 6,116 \pm 0,002$, $b = 21,508 \pm 0,004$, $c = 12,799 \pm 0,002$ Å, $\beta = 95,14 \pm 0,02^\circ$; $V = 1676,7$ Å³, $Z = 4$.

Intensitätsmessung und Strukturbestimmung. Die Intensitäten wurden mit einem Nicolet R3-Vierkreisautodiffraktometer mit $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung im ω -Scan gemessen; Messbereich (2θ) $0-50^\circ$. Von insgesamt 2961 symmetrieunabhängigen Reflexen, die den üblichen Korrekturen unterworfen wurden (ohne Absorptionskorrektur), wurden 1822 als beobachtet angenommen ($I \geq 2\sigma(I)$). Die Strukturaufklärung mit direkten Methoden und die Verfeinerung mit voller Matrix bis zu einem R-Wert von 0,062 ($R_w = 0,056$, $1/w = \sigma_f^2 + 0,0001 F^2$) erfolgte mit dem Programmsystem XTL [7]. Alle H-Atome wurden

durch Differenz-Fourieranalysen lokalisiert; als fester Temperaturfaktor für die H-Atome wurde willkürlich $B = 5,0$ Å² gewählt. Die übrigen Atome wurden anisotrop verfeinert.

Diskussion der Molekelstruktur. Die Kristallstruktur des 4(3H)-pyridons **3a** und eine Stereoprojektion der Elementarzelle von **3a** sind in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben. Die Bindungslängen, die alle den Erwartungen

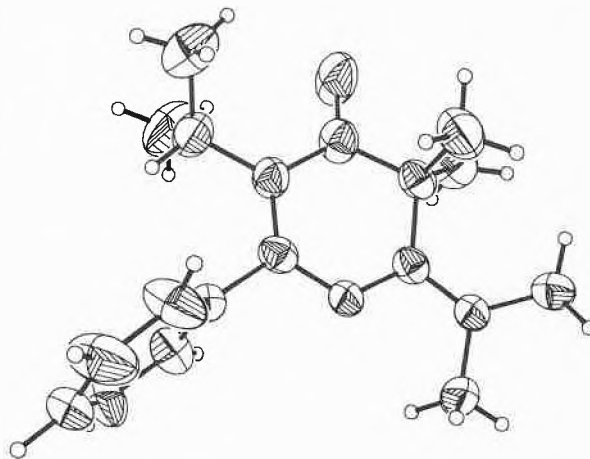


Abb. 1: Molekelstruktur von 2-Dimethylamino-5-isopropyl-3,3-dimethyl-6-phenyl-4(3H)-pyridon (**3a**), gezeichnet mit dem Programmsystem SHELXTL [8]. Die H-Atome sind mit willkürlichem Radius, die übrigen Atome durch ihre thermischen Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

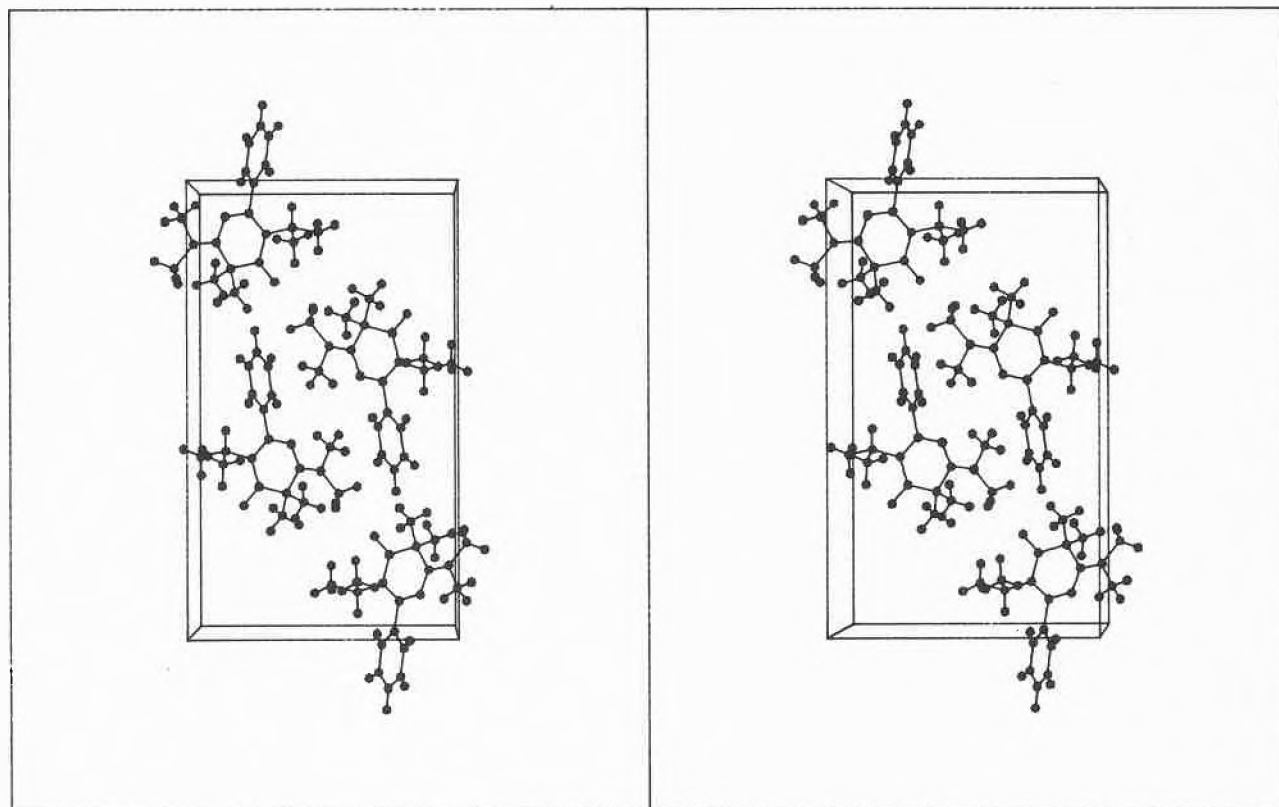


Abb. 2: Stereoprojektion der Packungsdichte von **3a**.

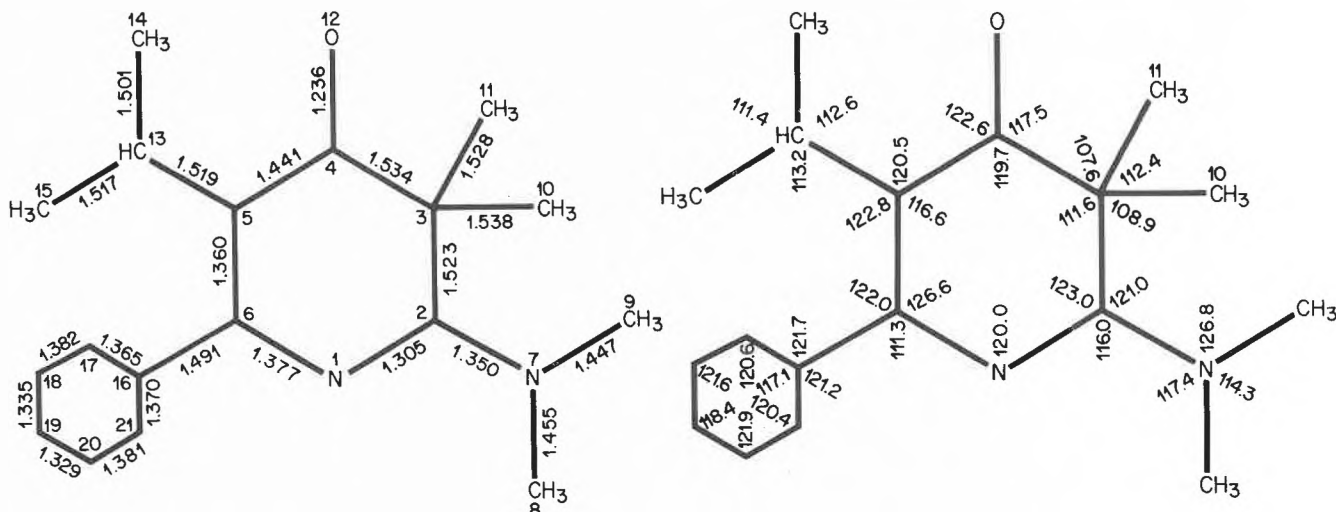


Abb. 3: Zur Kristallstruktur-Bestimmung verwendete Numerierung der Atome, Bindungslängen (in Å, Standardabweichungen $< 0,007$ Å) und Bindungswinkel (in $^{\circ}$, Standardabweichungen $< 0,6^{\circ}$) von **3a** (ohne Korrektur für thermische Bewegung).

entsprechen, und die Bindungswinkel der Molekel sind aus Abb. 3 ersichtlich*. Von letzteren ist insbesondere die Spreizung des endocyclischen Winkels an C(6) auf $126,6^{\circ}$ sowie die Stauchung der exocyclischen Winkel an C(6) und C(2) ($111,3$ bzw. $116,0^{\circ}$), die auf sterische Hinderung zwischen den Substituenten an C(6) und C(5) bzw. denjenigen an C(2) und C(3) zurückzuführen ist, zu erwähnen. Die Berechnung einer besten Ebene durch die Atome N(1), C(2), C(3), C(5) und C(6) des Pyridonringes ergibt für diese Atome Abweichungen aus dieser Ebene von $< 0,05$ Å; das C(4)-Atom liegt $0,19$ und O(12) $0,42$ Å über dieser Ebene. In Abb. 1 ist zu erkennen, dass die Dimethylaminogruppe an C(2) nahezu koplanar mit dem 6-gliedrigen Ring ist (Winkel zwischen den Ebenen durch N(7), C(8), C(9) und N(1), C(2), C(3), C(5), C(6): $13,1^{\circ}$). Der Phenylrest an C(6) liegt dagegen im Kristall fast orthogonal zur Ebene des 6-gliedrigen Ringes (Winkel zwischen den Ebenen durch C(16) bis C(21) und N(1), C(2), C(3), C(5), C(6): $80,5^{\circ}$).

* Weitere Angaben zur Kristallstruktur von **3a** können bei J. H. B. eingeholt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung des Hauptproduktes der Umsetzung des Azirins **1** mit dem Cyclopropenon **2a** die mit Hilfe spektroskopischer Daten vorgeschlagene Struktur **3a** bestätigt. Bei der Reaktion von **1** mit **2a** erfolgt somit der nucleophile Angriff des Azirins **1** bevorzugt (in Acetonitril ausschliesslich) am phenylsubstituierten Cyclopropenon-C-Atom.

Wir danken Herrn *H. Rippstein*, Scintag Inc., Sunnyvale CA, für seine Hilfe bei der Ermittlung der Röntgen-Kristallstruktur.

Literaturverzeichnis

- 1 *S. Chaloupka* und *H. Heimgartner*: *Chimia* 32, 468 (1978).
- 2 *S. Chaloupka* und *H. Heimgartner*: *Helv. Chim. Acta* 62, 86 (1979).
- 3 *H. Heimgartner*: «3-Amino-2H-azirine, neue Synthese für heterocyclische Verbindungen», Habilitationsschrift Universität Zürich 1979.
- 4 *A. Hassner* und *A. Kascheres*: *J. Org. Chem.* 37, 2328 (1972).
- 5 *Th. Eicher*, *J. L. Weber* und *G. Chatila*: *Liebigs Ann. Chem.* 1978, 1203.
- 6 *H. L. Ammon*: *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7093 (1973).
- 7 *Structure Determination Operation Manual*; Hrsg.: Nicolet XRD Corporation 1980.
- 8 *G. M. Sheldrick*: *SHELXTL*, Rev. 2.2 (1979).

Vortragsreferate

Berner Chemische Gesellschaft

4. November 1981

Prof. Dr. *W. Simon*, Laboratorium für Organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

Biochemische und klinische Anwendungen ionenselektiver Elektroden

Ionenselektive Elektrodenmessketten, bestehend aus einer Indikatorelektrode (ionenselektive Elektrode) und einer Referenzelektrode, erlauben die potentiometrische Messung der Aktivität eines bestimmten Ions in Lösung in Gegenwart anderer Ionen (Störionen) [1]. Bis anhin haben neben Flüssigmembranelektroden vorwiegend Glaselektroden zur Messung von H_3O^+ und Na^+ , gassensitive Elektroden zur Erfassung von CO_2 sowie Festkörperelektroden mit beschränkt verwendbarer Selektivität für Cl^- Einsatz in der Medizin und Biologie gefunden [2]. Gewisse lipophile, elektrisch neutrale Komplexbildner (Ionophore, Ionencarrier) erlauben eine selektive Überführung von bestimmten Ionen aus einer wässrigen Messgutphase in eine Membranphase (z. B. 1–3 Gew.-% Ionophor, 67–69 Gew.-% Weichmacher, 30 Gew.-% Polyvinylchlorid) und induzieren eine Permeabilität dieser Flüssigmembran (Diffusionskoeffizient des Ionencarriers ca. 10^{-7} – 10^{-8} $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$) für das selektionierte Ion [3]. So lassen sich Membranelektroden herstellen, die entsprechend der Nernst'schen Beziehung [1] auf die Aktivität des selektionierten Ions im Messgut ansprechen. Für K^+ , Ca^{2+} - und H_3O^+ -selektive Elektroden konnten beispielsweise Selektivitäten für K^+ gegen Na^+ von $> 10^4$ [4], für Ca^{2+} gegen Mg^{2+} von $> 10^5$ [5] und für H_3O^+ gegen Na^+ von $> 10^{10}$ [6] erreicht werden. Da sich mittels Flüssigmembranen ohne weiteres Mikroelektroden mit Spitzendurchmessern $< 1 \mu\text{m}$ herstellen lassen [7], sind nunmehr intrazelluläre Messungen von H_3O^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} und extrazelluläre Studien von H_3O^+ , Li^+ (Li^+ -Therapie), Na^+ , K^+ und Ca^{2+} mit Flüssigmembranen möglich geworden, ohne dass Korrekturen für Störionen notwendig sind. Da eine Probenvorbereitung (z. B. Abtrennung des Blutplasmas) entfällt, sind lokale Messungen z. B. an Oberflächen von Geweben sowie allgemeine on-line Studien realisierbar und zum Teil realisiert worden (Operation am offenen Herzen, Urin von Patienten in Intensivstationen, Intravascular; für eine Auswahl von Anwendungen vgl. [8]). Es ist anzunehmen, dass die Flammenphotometrie in den nächsten Jahren aus klinischen Betrieben verschwinden wird.

Obwohl ionenselektive Elektroden grundsätzlich auf die Aktivität eines gewissen Ions ansprechen, lassen sich oft durch geeignete Eichverfahren Ionenkonzentrationen mit einer Reproduzierbarkeit und Genauigkeit erfassen, die mit atomspektroskopischen Methoden mindestens vergleichbar sind. So ist nach einer chemischen Behandlung von Blutserum sogar eine zuverlässige Bestimmung seines Gesamtcalciums mittels ionenselektiver Elektroden möglich geworden [9].

Erwartungsgemäss führt der Einbau von chiralen Ionophoren zu Membransystemen, die eine enantiomerelektive, potentiometrische Erfassung von Messgutionen zulassen. Durch einen geeigneten Messkettenaufbau kann so der Enantiomerenüberschuss von gewissen Ionen wie z. B. von Ephedrinium-Ionen in wässriger Lösung direkt potentiometrisch gemessen werden [10]. Die Planung selektiver solcher Ionophore sowie die Realisierung von Carriern für Anionen gehören zu den gesteckten Zielen. Autoreferat

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die teilweise Unterstützung der Arbeiten.

Literatur

- 1 *H. Freiser* (Ed.), Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry, Plenum Press, New York, London, Volume 1, 1978; Volume 2, 1980.
- 2 *J. Koryta* (Ed.), Medical and Biological Applications of Electrochemical Devices, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 1980.
- 3 *W. E. Morf*, *P. Wuhrmann* and *W. Simon*: Anal. Chem. 48, 1031 (1976);
A. P. Thoma, *A. Viviani-Nauer*, *S. Arvanitis*, *W. E. Morf* and *W. Simon*: Anal. Chem. 49, 1567 (1977).
- 4 *H. F. Osswald*, *R. Asper*, *W. Dimai* and *W. Simon*: Clin. Chem. 25, 39 (1979).
- 5 *W. Simon*, *D. Ammann*, *M. Oehme* and *W. E. Morf*: Ann. of the New York Acad. of Sci. 307, 52 (1978).
- 6 *P. Schulthess*, *Y. Shijo*, *H. V. Pham*, *E. Pretsch*, *D. Ammann* and *W. Simon*: Anal. Chim. Acta, 131, 111 (1981).
- 7 *R. C. Thomas*: Ion-sensitive Intracellular Microelectrodes, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1978.
- 8 *W. Simon*, *D. Ammann* and *P. C. Meier*: Hitachi Instrument News 9, 2 (1981).
- 9 *P. Anker*, *E. Wieland*, *D. Ammann*, *R. E. Dohner*, *R. Asper* and *W. Simon*: Anal. Chem., 53, 1970 (1981).
- 10 *W. Bussmann* und *W. Simon*: Helv. Chimica Acta, 64, 2101 (1981).

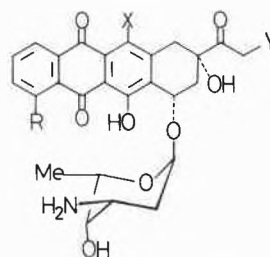
Société Vaudoise des Sciences Naturelles

11. November 1981

Prof. Dr. *Pierre Vogel*, Institut de chimie organique, Rue de la Barre 2, 1005 Lausanne

Diènes exocycliques et la synthèse d'anthracyclines

L'Adriamycine **1** et la daunorubicine **2** sont des anthracyclines utilisées aujourd'hui dans la chimiothérapie des cancers humains [1]. Leur emploi est cependant limité à cause de leur cardiotoxicité. L'activité de ces substances naturelles peut être améliorée par modification de la structure de leur partie aglycone (anthracyclinone). Par exemple, la 4-déméthoxydaunomycine **3** est plus active contre les cancers que **2** [1,2], ou encore la 11-désoxyadriamycine **4** est moins toxique que **1** [3].



1. R = OMe X = Y = OH
2. R = OMe X = OH, Y = H
3. R = H X = OH, Y = H
4. R = OMe X = H, Y = OH

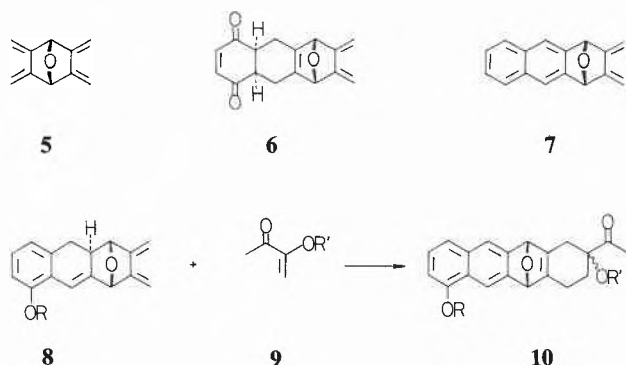
1–4

Plusieurs mécanismes d'action de ces drogues ont été envisagés. La partie «aplatie» de l'anthracyclinone peut s'intercaler entre les bases de l'ADN [4], ou encore, des espèces destructrices des

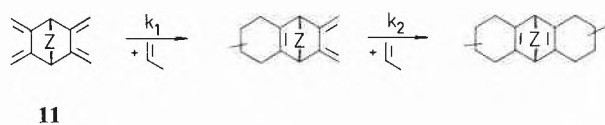
membranes cellulaires comme l'anion-radical superoxide ou le radical hydroxyle peuvent être engendrées durant le métabolisme de l'antibiotique quinonique [5]. Ce dernier phénomène joue un rôle important dans la cardiotoxicité de la drogue. Il apparaît donc évident qu'une modification de la substitution de l'aglycone (changement des facteurs stériques, électroniques, potentiel redox, etc.) peut avoir une influence décisive sur l'indice thérapeutique des anthracyclines.

Afin d'assurer une bonne chance d'obtenir un jour une drogue anti-cancer plus efficace et moins toxique que 1-4, il faut être capable de préparer un grand nombre d'anthracyclines modifiées. Ceci exige une méthode de synthèse totale hautement versatile. Elle doit être courte et suivre une technique convergente. Notre stratégie utilise un premier bloc de synthèse (synthon) bifonctionnel A sur lequel on greffe successivement deux réactifs différents B et C. Si les 2 fonctions de A sont identiques, il faut s'assurer que la réaction $A + B \rightarrow AB$ soit au moins 10 fois plus rapide que la réaction $AB + B \rightarrow BAB$. Une telle route présente l'avantage que les 2 fonctions de A peuvent être engendrées simultanément, ce qui réduit le nombre de pas synthétiques et supprime la nécessité d'étapes de protection et de déprotection fonctionnelle. S'agissant de créer des cycles à 6 membres, nous avons choisi la cycloaddition de Diels-Alder pour les étapes de convergence $A + B \rightarrow AB$ et $AB + C \rightarrow CAB$. Cette réaction est connue pour sa haute versatilité (tolérance substitutionnelle élevée) et parfois, elle peut se faire avec régio- et stéréosélectivité [6].

Le tetraméthylidène-2,3,5,6-oxa-7-norbornane **5** est un synthon répondant aux critères définis pour A. Il est préparé facilement à partir du furanne et de l'anhydride maléique [7].



Avec la benzoquinone, **5** fournit le monoadduit **6** [8] qui est transformé en **7** [9] ou **8** [10]. Ces diènes exocycliques additionnent la méthylvinyl cétone ou des nouveaux diénophiles **9** [11] engendrant des squelettes d'anthracyclines **10**. Le réarrangement oxanorbornadiène \rightarrow phénol de **10**, suivi par diverses oxydations successives permet d'obtenir en plus des anthracyclines, des produits de degré d'oxydation très variés. C'est un avantage qui exalte la versatilité de notre approche synthétique. Le triène **8** additionne la méthylvinyl cétone avec régio- et stéréosélectivité [10], ce qui permet d'obtenir un précurseur direct de **2**.



Les rapports de constantes des vitesses k_1/k_2 pour les cycloadditions de Diels-Alder sur les tétraènes **11** analogues à **5** dépendent de la nature du pont Z. Avec le tétracyanoéthylène dans le

toluène (25°) on mesure des k_1/k_2 relativement grands, par exemple: $Z = 0$: 376; $Z = \text{CH}_2$: 362 [12]; $Z = \text{CH} = \text{CH}$: 242; $Z = \text{CH} \triangle \text{CH}$: 100 [13], alors que pour $Z = \text{CH}_2 - \text{CH}_2$: 17; $Z = \text{CH}_2 = \text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$: 8.7 [14] et $Z = \text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$: 500 [15]. La réactivité de Diels-Alder des tétraènes **11** et de leurs monoadduits dépend de plusieurs facteurs. La différence d'exothermicité entre les additions k_1 et k_2 joue un rôle prédominant sur le rapport k_1/k_2 en accord avec le principe de Bell-Evans-Polanyi. Chaque fois que le bis-adduit est un dérivé du barréline, du norbornadiène ou de l'oxanorbornadiène, l'addition est moins exothermique à cause de la tension électronique spéciale de ces systèmes. L'hyperconjugaison des cycles à 5 membres avec les double liaisons endocycliques est responsable de l'anisotropie π des norbornènes et oxanorbornènes. Celle-ci se manifeste par la non-planarité des double-liaisons endocycliques de ces systèmes [12] (structures cristallines [16]).

Autoréférent

Références

- 1 D. W. Henry, in «Cancer Chemotherapy», A. C. Sartorelli, Ed., American Chemical Society, Washington, D. C., 1976, Chap. 2;
F. Arcamone, *Lloydia* 40, 45 (1977);
T. R. Kelly, *Annu. Rep. Med. Chem.* 14, 288 (1979);
«Anthracyclines: Current Status and New Developments»;
S. T. Crooke, S. D. Reich, Eds., Academic Press, New York, 1980;
W. A. Remers, «The Chemistry of Antitumor Antibiotics», Wiley-Interscience, Somerset, N. J., 1979, Vol. 1., Chap. 2.
- 2 F. Arcamone, L. Bernadi, P. Giardino, B. Batelli, A. Dimarco, A. M. Casazza, G. Pratesie et P. Reggiani: *Cancer Treat. Rep.* 60, 829 (1976).
- 3 F. Arcamone, G. Caminelli, F. DiMatteo, S. Forenza, M. C. Ripamonti, G. Rivola, A. Vigevani, J. Clardy et T. McCabe: *J. Am. Chem. Soc.* 102, 1462 (1980).
- 4 M. Waring, in «Antibiotics III», J. W. Corcoran, F. E. Hahn, Ed., Springer-Verlag, Berlin, 1975, p. 151.
- 5 J. W. Lown et H.-H. Chen: *Can. J. Chem.* 59, 390 (1981) et litt. citées.
- 6 H. Wollweber: «Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)», Teil 3, 1128-1137 (1970).
- 7 C. Mahaim, P.-A. Carrupt, J.-P. Hagenbuch, A. Florey et P. Vogel: *Helv. Chim. Acta* 63, 1149 (1980).
- 8 P.-A. Carrupt et P. Vogel: *Tetrahedron Lett.* 1979, 4533.
- 9 J. H. A. Stibbard: Université de Lausanne, non-publié.
- 10 J. Tamariz: thèse, Université de Lausanne, en préparation.
- 11 J. Tamariz et P. Vogel: *Helv. Chim. Acta* 64, 188 (1981).
- 12 O. Pilet et P. Vogel: *Helv. Chim. Acta*, 64, 2563 (1981).
- 13 R. Gabioud et P. Vogel: *Tetrahedron* 36, 149 (1980).
- 14 O. Pilet et P. Vogel: *Angew. Chem. I. E.* 19, 1003 (1980).
- 15 L. DePiciotto: diplôme de chimiste, Université de Lausanne, 1981.
- 16 A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, J. H. A. Stibbard, P.-A. Carrupt et P. Vogel: *J. Am. Chem. Soc.* 103, 2095 (1981);
J.-P. Hagenbuch, P. Vogel, A. A. Pinkerton et D. Schwarzenbach: *Helv. Chim. Acta* 64, 1818 (1981).

Chemische Gesellschaft Zürich

18. November 1981

Prof. Dr. B. Ulrich, Institut für Bodenkunde und Waldernährung der Universität Göttingen, Büsgenweg 2, D-3400 Göttingen

Physikalisch-chemische und chemische Aspekte des Stoffhaushalts von Waldökosystemen

So komplex das Ökosystem Wald auch ist, die Prozesse im Stoffhaushalt kann man auf drei Gruppen reduzieren: Kreis-

prozesse, Input, Output. Die Kreisprozesse können in zwei Gruppen untergliedert werden: Die mit der Aufnahme von Ionen aus der Bodenlösung verknüpfte Bildung von Phytomasse und die mit der Ausschüttung von Ionen in die Bodenlösung verknüpfte Zersetzung (Mineralisierung) von Biomasse. Bei jedem dieser beiden Teilprozesse muss, dem Prinzip der Elektroneutralität folgend, die Kationen/Anionen-Bilanz erhalten bleiben, d. h. die Ladungsbilanz muss stets Null sein. Betrachtet man die Kationen- und Anionensummen der in den Kreisprozess eingehenden Ionen, so sind wegen der Möglichkeit des Auftretens von Stickstoff als Kation (NH_4^+) oder Anion (NO_3^-) sowohl ausgeglichene Ladungsbilanz wie auch erhebliche Ladungsungleichgewichte möglich. Stöchiometrische Überlegungen zeigen, dass im letzteren Fall Protonen produziert oder konsumiert werden. Bei einer (vorübergehenden) Entkopplung des Ionenkreislaufs können also (intermediär) Säuren oder Basen entstehen, die unter Abpufferung mit der Festphase des Bodens reagieren.

Zieht man in die Überlegung die Temperatur- und Feuchte-Abhängigkeit der Phytomassebildung einerseits und der Mineralisierung andererseits ein, so zeigt sich, dass die täglichen, saisonalen und längerfristigen Witterungs- bzw. Klimaschwankungen unseres Klimaraums zwangsläufig zu intermediären Entkopplungen führen. Dies gilt auch bei Zugrundelegung eines stationären Zustands; hier würden zeitlich Protonen-Produktion und -Konsumtion so wechseln, dass die Summe Null wird. Es gibt aus der messenden Beobachtung des Ionenkreislaufs in Waldökosystemen Hinweise darauf, dass in unserem Klimaraum das Prinzip der Minimierung der Protonen-Produktion eine wichtige Steuerfunktion bei der Kopplung der beiden Teilprozesse spielt. Man kann diese Entkopplungen als natürlichen chemischen Stress bezeichnen, dem die Ökosysteme ausgesetzt sind. Dieser Stress wird umso grösser, je grösser die Variabilität der Umwelt des Ökosystems, d. h. des Klimas, ist. Der natürliche chemische Stress im Ökosystem nimmt also z. B. mit zunehmender Höhenlage wegen des extremer werdenden Klimas zu.

Der Boden hat im Kationenaustausch eine reversible schnell ablaufende Reaktion zur vorübergehenden Abpufferung von Protonen. Überschreitet die Verweildauer der eingetauschten Protonen an der Tonmineral- (Kationenaustauscher-) Oberfläche allerdings Wochen oder Monate, so kommt es aus dem Alumosilikat-Gitter zur Freisetzung randlicher Al-Hydroxokationen, d. h. es entsteht anstelle der Protonen eine Brønsted-Säure.

Eine stöchiometrische Betrachtung der Silikatverwitterung zeigt, dass sich Mineralumwandlungen mit der Bildung von Sekundärmineralen wie Tonmineralen und Oxiden im System $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{Silikat}$ abspielen können, also ohne Protonenverbrauch. Bei Mineralen, die im Gitter Fe(II) oder Mn(II) enthalten, beginnt die Verwitterung mit der Oxidation dieser Ionen, die nach ihrer Ausfällung als Oxide an den Mineraloberflächen zusammen mit Humus die Farbe von Böden und Verwitterungsdecken bestimmen. Nur die Freisetzung von Alkali- und Erdalkaliionen aus silikatischer Bindung erfolgt unter Protonenverbrauch; die dabei gebildete Kieselsäure geht bei pH unter 7 in SiO_2 (Opal) und H_2O über. Neben der Auflösung von Carbonaten in kalkhaltigen Böden mit der Entbindung von CO_2 und H_2O ist dies die einzige Pufferreaktion, bei der nicht Säuren anderer Art (Brønsted-Säuren) entstehen.

Mit zunehmender Säurestärke, messbar im pH-Wert einer Bodensuspension, werden die Metallhydroxoverbindungen löslicher und treten zunehmende Konzentrationen von Mn(II)-, Al- und Fe(III)-Ionen in der Bodenlösung auf. Bei Berücksichtigung der möglichen Ionenspezies folgen die Konzentrationen annähernd den Löslichkeitsprodukten schlecht kristallisierter Oxide. Entsprechend den Löslichkeiten und Ionenspezies (polymer/monomer) lassen sich verschiedene Pufferbereiche in Böden unterscheiden und durch pH-Werte definieren.

Nicht komplexierte monomere Al-Ionen wirken toxisch auf

Mikroorganismen, Wurzeln und im Wasser lebende Organismen einschliesslich Fische. Die empfindlichsten Arten werden bereits bei 0.01 mmol Al/l geschädigt, die tolerantesten Arten ertragen um 1 mmol. Wenn bei der Protonenabpufferung entsprechende Al-Konzentrationen erreicht werden, wird der chemische Stress physiologisch wirksam und es kommt zu Störungen sowohl bei der Ionenaufnahme wie bei der Mineralisierung. Solche Störungen beginnen unter pH 5, sie werden unter pH 4.2 gravierend. In mittel- und nordeuropäischen (humusreichen) Waldökosystemen führen solche Entkopplungen zur Protonenproduktion, d. h. zu Versauerungsschüben.

Der saure Niederschlag, der unter dem Kronendach von Nadelwäldern langfristig Mittelwerte von pH 3.4 erreichen kann, führt zur Auswaschung der im Boden vorhandenen austauschbaren Erdalkaliionen. Unter Abnahme des pH-Werts werden diese durch Brønsted-Säuren ersetzt. Hierdurch kann der natürliche chemische Stress immer häufiger in physiologische Schädigung übergehen, die ihrerseits zusätzliche Protonenproduktion auslöst. Diese Gefahr ist besonders nach warm-trockenen Jahren gross. In diesem Teufelskreis dürfte sich ein grosser Teil der Wälder Mitteleuropas befinden. Da die Höhe von Säureeintrag + interner Säureproduktion durch Entkopplung die Protonenkonzentration durch Silikatverwitterung meist weit übersteigt, ist der Regelkreis übersteuert. Die Auswirkungen auf die Bäume werden z. Z. noch durch Auftreten wasserlöslicher organischer Säuren, die aus dem vorhandenen Bodenhumus oder aus der Zersetzung von Biomasse stammen, durch Bildung metallorganischer Al-Verbindungen maskiert. Bleibt jedoch bei starker Al-Freisetzung (z. B. bei einem internen Versauerungsschub nach warm-trockenen Jahren) nicht komplexiertes monomeres Al in der Bodenlösung, so kommt es zur Wurzelschädigung. Schwermetalle können ähnlich wie Al wirken, erreichen aber in der Regel nicht die Konzentrationsbereiche des Al. Sie sind jedoch an Waldschäden beteiligt, und zwar dadurch, dass sich die aus Luftverunreinigungen deponierten Schwermetalle auf Blättern, in der Rinde und in der dem Mineralboden aufliegenden Humusschicht akkumulieren.

Die heute im Wurzelraum von Waldböden akkumulierten stärkeren Säuren, die in raschen Reaktionen bis pH 5 neutralisierbar sind, erreichen das Äquivalent von 15000 kg CaO/ha.

Autoreferat

Kolloquium für Photographie und Bildverarbeitung Zürich

19. November 1981

Prof. Dr. E. Moisar, Agfa-Gevaert AG, D-5090 Leverkusen 1

Atomistische und thermodynamische Behandlung des photographischen Elementarprozesses

1. Einleitung

Der photographische Elementarprozess beginnt nach Photonenabsorption mit der Bildung von Elektronen-/Defektelektronenpaaren und endet mit der Bildung eines aus mindestens vier Ag-Atomen bestehenden Aggregates, dem Latentbildkeim (= LBK). Die dafür erforderliche Anzahl n^* absorbierten Photonen pro Mikrokristall ist bei nicht weiter modifizierten Kristallen hoch ($n^* > 4$ oder $n^* \gg 4$), d. h. solche Kristalle sind relativ geringempfindlich. Deren Empfindlichkeit lässt sich durch Dotierung der Kristalloberfläche mit geringen Mengen Ag_2S oder (Ag, Au) S, den sogenannten «Reifkeimen», erheblich steigern. Es ist bekannt, dass bei Belichtung derart dotierter Kristalle die LBK sich bevorzugt am Ort der Reifkeime bilden. Weder der LBK noch die zu ihm führenden Reaktionsschritte sind direkt beobachtbar. Diese werden durch zwangsläufig vereinfachte atomistische Modellvorstellungen beschrieben. Alternativ zu diesen Modellen wird LBK-Bildung auch als Prozess der Phasenbildung aus vorwiegend thermodynamischer Sicht behandelt. Der Wert aller Modelle sollte kritisch darauf überprüft werden, ob sie in sich geschlossen und übereinstimmend mit experimentellen Erfahrungen aufgebaut sind, ob ihre

Aussagen mit dem Experiment übereinstimmen, und ob sie zu experimentell überprüfbareren, richtigen Voraussagen führen.

2. Atomistische Modelle

Die Gurney-Mottische Theorie [1] geht davon aus, dass sich im Kristall Haftstellen (Fallen) für Photoelektronen befinden (z. B. die Reifkeime). Das dort eingefangene Elektron reagiert mit einem Zwischengitter-Silberion (Ag^\ddagger), es erfolgt erneut Elektroneneinfang u.s.f. bis sich ein hinreichend grosses Ag-Aggregat gebildet hat. Es kann nicht erklärt werden, warum ein in der Falle lokalisiertes Elektron nicht mit einem der sehr beweglichen Defektelektronen rekombiniert und warum mehrere solcher Haftstellen nicht im Elektroneneinfang konkurrieren. Beides sollte zu einer erheblichen Abnahme der Quantenausbeute führen. Die Gurney-Mottische Theorie kann ferner nicht erklären, weshalb in den Kristall z. B. durch Reduktion eingebrachte sehr kleine Ag-Aggregate (etwa Ag_2), die sich wie Zwischenstufen beim Aufbau eines LBK verhalten sollten, nicht erwartungsgemäss bei Belichtung weiterwachsen, sondern mit Defektelektronen reagieren und dadurch abgebaut werden.

Die Mitchellsche Theorie [2] ordnet den Reifkeimen zwei Funktionen zu: Sie sind nicht tiefe Elektronenfallen, sondern flache, positive Potentialsenken, an denen gemeinsame Annäherung von Elektronen und Ag^\ddagger stufenweise zur Bildung von Ag , Ag_2 und Ag_3 führt. Erst Ag_3 kann unter Ausbildung einer stabilen tetraedrischen Konfiguration ein Ag^\ddagger binden und ein Ag_4^\ddagger -Aggregat bilden. Erst von dieser Grösse ab werden alternierend Elektronen und Ag^\ddagger eingefangen. Die allerersten Reaktionsschritte sind relativ unwahrscheinlich. Dadurch erklärt sich zwanglos das starke Absinken der Quantenausbeute bei niedrigen Belichtungsintensitäten, d. h. bei geringem Elektronenangebot. Die zweite Funktion der Reifkeime besteht im Einfangen von Defektelektronen. Dadurch wird die schädliche Rekombination unterdrückt. Die Mitchellsche Theorie vermag nicht zu erklären, weshalb Einfang von Defektelektronen oder Wachstum an kleinen Ag-Aggregaten nicht nur von der Aggregatgrösse, sondern auch von der jeweiligen Belichtungsintensität abhängt. Auch sollte Entwickelbarkeit stets bei einer («kritischen») Aggregatgrösse (Ag_4) beginnen, jedoch ist experimentell erwiesen, dass das nicht zutrifft. Viele experimentelle Befunde können daher von den atomistischen Modellen nicht erklärt werden oder stehen sogar in Widerspruch zu den Modellaussagen.

3. Latentelementstehung als Vorgang der Phasenbildung

3.1 Allgemeine Gesetzmässigkeiten

Phasenbildung erfolgt generell aus übersättigter Lösungsphase. Jeder Übersättigung (genauer: jedem Übersättigungsbereich) entspricht eine definierte kritische Keimgrösse der entstehenden festen Phase. Kleinere Aggregate zerfallen, während grössere wachsen. Jeder Aggregatgrösse ist eine bestimmte Aktivierungsenergie (Keimbildungsarbeit = KBA) zugeordnet. Sie nimmt, wie auch die kritische Keimgrösse, mit steigender Übersättigung ab. Die Keimbildungsgeschwindigkeit (= KG) steigt exponentiell mit abnehmender KBA; sie ist folglich gross bei hohen und klein bei geringen Übersättigungen. Die KBA ist an Kondensationskeimen generell erniedrigt. Dort ist folglich die KG erhöht.

3.2 Anwendung auf das System Ag/AgBr

Experimentell beobachtete Transportphänomene zeigen, dass AgBr ein (geringes) Lösungsvermögen für Silber besitzt, welches in Ag^\ddagger und Elektronen dissoziiert vorliegt. Da letztere den Minoritätsbestandteil darstellen, ist die jeweilige Elektronenkonzentration $[e^-]$ gleich der Konzentration an gelöstem Silber. Belichtung erhöht diesen Wert auf $[e^-] = g \cdot \tau$, wobei g die Bildungsgeschwindigkeit (proportional der Belichtungsintensität) und τ die Lebensdauer der Elektronen bedeuten. Ferner kann $[e^-]$ in weiten Grenzen durch das Redoxpotential in der Umgebungsphase variiert werden. Gegenläufig zu $[e^-]$ ändert sich die Defektelektronenkonzentration $[h^+]$. Im thermischen

Gleichgewicht mit einer makroskopischen Ag-Phase (Ag_∞) herrschen im AgBr mithin die Konzentrationen $[e^-]_\infty$ und $[h^+]_\infty$ und in der Umgebungsphase das Redoxpotential $\Delta E = 0$. Im Gleichgewicht mit einer sehr kleinen Ag-Phase (Ag_i ; $i \ll \infty$) liegen im AgBr die Konzentrationen $[e^-]_i > [e^-]_\infty$ und $[h^+]_i < [h^+]_\infty$ vor. Übersättigung und daher die prinzipielle Möglichkeit von Neubildung oder Wachstum einer Ag-Phase besteht immer dann, wenn $[e^-]$ über den Gleichgewichtswert steigt. Eine makroskopische Ag-Phase wächst, wenn $[e^-] > [e^-]_\infty$; eine mikroskopische Ag-Phase (Ag_i) hingegen erst bei $[e^-] > [e^-]_i > [e^-]_\infty$. Je kleiner das Ag-Aggregat, umso grösser muss die Übersättigung an Elektronen sein, um Wachstum zu bewirken. Umgekehrt wird Abbau von Ag-Aggregaten mit abnehmender Grösse immer leichter. Bei geringen Übersättigungen kann die KG so klein werden, dass innerhalb der Belichtungszeit kaum Keimbildungsakte beginnen. Daraus folgt zwangsläufig der bereits erwähnte Abfall der Quantenempfindlichkeit bei niedrigen Belichtungsintensitäten. Da an Fremdzentren (z. B. Ag_2S) die KBA erniedrigt ist, muss in deren Gegenwart die Ag-Bildung bevorzugt dort erfolgen. Messungen der Aktivierungsenergie ergaben tatsächlich eine Abnahme der KBA um etwa 30%. Ferner konnte die theoretisch geforderte Abnahme der KBA mit zunehmender Übersättigung experimentell bestätigt werden.

In die AgBr-Mikrokristalle eingebrachte sehr kleine Ag-Aggregate (z. B. Ag_2) sollten bei geringen Übersättigungen nicht wachstumsfähig sein, sondern durch Reaktion mit Defektelektronen zerfallen. Die gleichen Aggregate sollten bei hohen Übersättigungen durch Anlagerungen von Elektronen und Ag^\ddagger wachsen. Auch das konnte experimentell bestätigt werden.

Diese (unvollständige) Gegenüberstellung von Aussagen und experimentellen Befunden zeigt, dass z. Z. der photographische Prozess wesentlich besser als Vorgang der Phasenbildung, als durch gegenwärtige atomistische Modelle beschrieben werden kann (vgl. hierzu [3–4]).

Autoreferat

Literatur

- 1 R. W. Gurney und N. F. Mott: Proc. Roy. Soc. (London) A 164, 151 (1938).
- 2 J. W. Mitchell: Photogr. Sci. Eng. 22, 1, 249 (1978); 23, 1 (1979).
- 3 E. Moisar, F. Granzer, D. Dautrich und E. Palm: J. Photogr. Sci. 28, 71 (1980).
- 4 F. Granzer und E. Moisar: Physik in unserer Zeit 12, 22, 36 (1981).

Chemische Gesellschaft Fribourg

24. November 1981

Prof. Dr. H. Brunner, Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg

Asymmetrische Katalyse mit Übergangsmetall-Komplexen

Einleitend wird das Phänomen der Chiralität im zweidimensionalen Raum (Beispiel Buchstaben), im dreidimensionalen Raum (Beispiele Schnecken, Muscheln [Abb. 1], Schlingpflanzen) und auf der Ebene der Atome und Moleküle erläutert.

Anschliessend wird die homogene Hydrierung von prochiralen Aminosäurevorläufern zu optisch aktiven Aminosäuren mit Rh-Komplexen von optisch aktiven Phosphinen beschrieben, von den Anfängen bis zur technischen Synthese von L-Dopa, einem Arzneimittel gegen die Parkinsonsche Krankheit, und zur fast stereospezifischen Synthese von L-N-Acetylphenylalanin [Abb. 2], einem Bestandteil des neuen Süsstoffs Aspartam. Die Analogie des Konzepts der asymmetrischen Katalyse in vitro und der enzymatischen Synthese in vivo wird ausgeführt.



Abb. 1

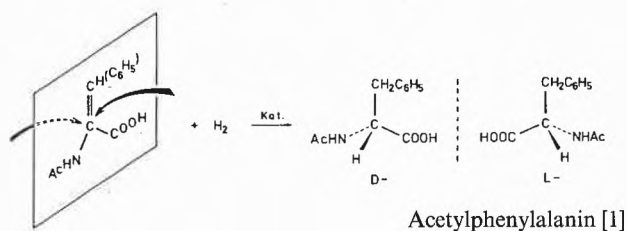


Abb. 2

Über andere spektakuläre Beispiele asymmetrischer Katalysen mit Übergangsmetall-Komplexen wird berichtet. Autoreferat

Literatur

- 1 H. Brunner und W. Pieronczyk: *Angew. Chem.* 90, 655 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 18, 620 (1979);
H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schönhammer, K. Streng,
I. Bernal und J. Korp: *Chem. Ber.* 114, 1137 (1981).

Basler Chemische Gesellschaft

26. November 1981

Prof. Dr. M. Grätzel, Institut de chimie physique, EPFL Ecu-
blens, 1015 Lausanne

Generation of Hydrogen by Artificial Photosynthesis; Principles and Future Strategies

Presently, endeavours are undertaken to design systems capable of converting solar radiation into fuels. These efforts are timely and mandatory to reduce our dependence on fossil energy reserves. Recently, there has been an explosion of information on this subject and a multitude of processes are under investigation which attempt to mimic photosynthesis. The lecture gave a brief overview over these artificial systems and explains some basic principles of their operation. Furthermore, strategies for future development of these devices has been presented.

Artificial systems try to overcome shortcomings of the biological counterpart by simplifying both the energy storing process and the molecular units that accomplish this transformation. Three different approaches are presently undertaken. In the first or hybrid system, the thylakoid membranes or individual photosystems are employed as light harvesting units. The objective is to exploit the high efficiency of the primary photosynthetic redox events without attempting to synthesize carbohydrates from CO₂. Instead, hydrogen generation from water is achieved through artificial redox relays and catalysts.

The second approach is to employ synthetic molecular assem-

blies such as micelles or membranes as reaction systems. These aggregates simulate the microenvironment present in biological systems and serve as a host for hydrophobic entities participating in the photoreactions.

Finally, artificial systems with very little resemblance to their biological counterpart are also under study. Prominent and promising at the same time are here colloidal semiconductor solutions.

None of the presently available model systems will achieve the conversion of carbon dioxide into sugar under illumination with visible light. However, they will perform other more simple endoergic transformations such as the photocleavage of water or hydrogen sulfide and the production of methanol from CO₂.

i) Hybrid Systems

The light-induced water decomposition



is an attractive means to convert solar photon energy into chemical potential. Cell-free hybrid systems, composed of isolated chloroplasts coupled to suitable redox catalysts, have been shown to achieve this decomposition. Fig. 1 illustrates the mechanisms of this biophotolysis where the whole electron transport chain supported by the thylakoidal membrane is involved. Electrons are abstracted from water by the water splitting complex (WSC) at the oxidative end of the chain. The electron relay R is reduced by the terminal PSI acceptor and then transfers electrons to the redox catalyst which evolves hydrogen.

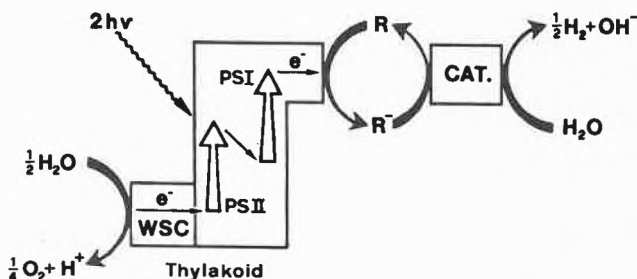


Fig. 1: Schematic illustration of a cell-free hybrid system for the biophotolysis of water.

Since the first hydrogen production obtained in such systems with water as the sole electron donor, about ten years ago, great improvements have been obtained, and hydrogen yields of 20–50 μM per hour are now currently measured for several hours.

Much of the initial work was carried out with hydrogenase as water reduction catalyst. More recently, artificial catalysts, such as PtO₂, platinum or palladium asbestos, or ultrafine platinum colloids developed in our laboratory have been used instead of hydrogenases and can evolve hydrogen at comparable rates. Various synthetic relays can also replace the natural electron carriers. Here, the development of novel electron relays such as cobaltocinium derivatives and metatungstate, has greatly improved the H₂ yield.

ii) Biomimetic Systems

These devices make use of the effect of self-assembly of surfactant agents in aqueous solution to produce molecular assemblies mimicking the microenvironment present in the biological systems. Examples are given in Fig. 2 which illustrates structural features of micelles, microemulsions and vesicles. These aggregates are distinguished by a charged lipid water interface that

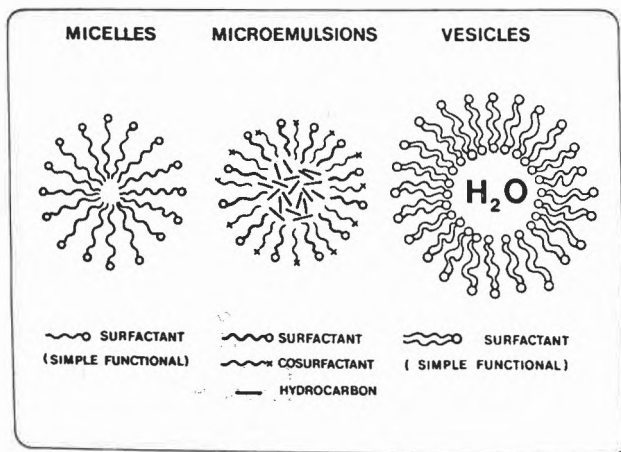


Fig. 2: Structural features of colloidal assemblies employed in light-induced charge separation.

may be exploited to control kinetically the electron transfer events. In the light-induced redox reaction



the goal is to enhance the rate of the forward reaction and at the same time retard that of the backward electron transfer. Functional micellar assemblies has been discussed that operate as electron- and hole storage devices.

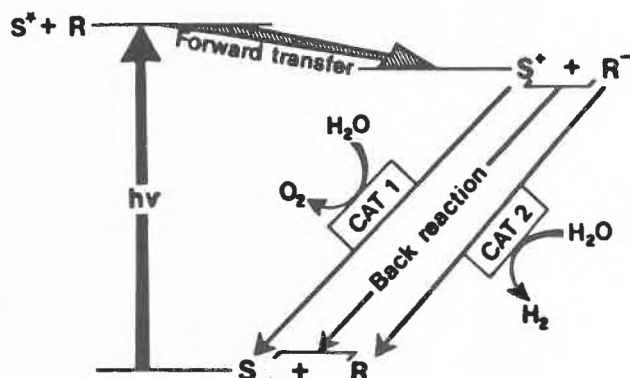
iii) Artificial Systems

Totally artificial systems are presently under intense investigation that show no apparent similarity with their natural counterpart. Fig. 3 summarizes the principle of light harvesting and energy conversion of three systems typically employed here. A sensitizer/relay pair is used in the first device. Light-induced electron transfer produces the radical ions S^+ and R^- which are subsequently employed to oxidize and reduce water, respectively. The success of this system is mainly dependant on the use of active redox catalysts that can intervene extremely rapidly and, moreover, specifically in the hydrogen and oxygen formation from water. Several formidable problems have to be overcome here.

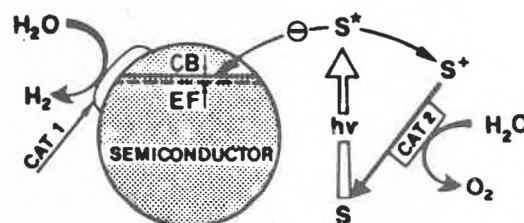
- a) The catalysts have to intercept the thermal back reaction which occurs in the micro-to-millisecond time domain.
- b) The water reduction catalyst 2 must compete with oxygen reduction by R^- which is expected to occur at a diffusion controlled rate. This sets the rate limit required for H_2 generation at several microseconds.
- c) The intervention of the catalysts has to be specific in order to avoid short circuiting of the back reaction.
- d) In order to achieve H_2/O_2 separation, an oxygen carrier has to be present in solution that adsorbs the oxygen produced during photolysis.

A few years ago it would have seemed impossible to overcome all of these difficulties. At that time there was even no O_2 producing catalyst available. This was discovered in 1978 in our laboratory in the form of noble metal oxides such as PtO_2 , IrO_2 and RuO_2 . The latter has been most widely investigated since then. Platinum has been known for a long time to mediate water reduction by agents such as V^{2+} , Cr^{2+} and also reduced viologens. However, it required several years of research to develop a Pt catalyst that would satisfy conditions a)–c) indicated above, i. e. produce H_2 in the microsecond time domain at reasonably low Pt concentrations. The water splitting catalyst which evolved finally was colloidal TiO_2 loaded simultaneously with ultrafine deposits of Pt and RuO_2 . Sustained water cleavage by visible

a/ SENSITIZER / RELAY PAIR



b/ SENSITIZER / COLLOIDAL SEMICONDUCTOR



c/ COLLOIDAL SEMICONDUCTOR

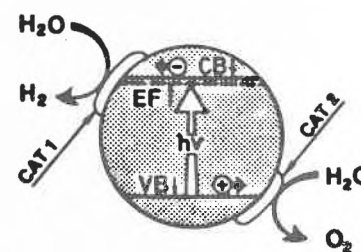


Fig. 3: Light harvesting and catalytic units for light-induced water decomposition.

light was observed in solutions containing $Ru(bipy)_3^+$ as a sensitizer, methylviologen as an electron relay and this bifunctional catalyst, the quantum yield being around 6% ($75^\circ C$). Fig. 3 introduces a second light harvesting unit for light-induced water cleavage. It consists of a colloidal semiconductor loaded with a suitable catalyst that mediates hydrogen production from water. A dye S is adsorbed to the sensitizer which upon excitation injects an electron in the semiconductor particle. The electron is channelled to Pt sites where hydrogen evolution takes place. A second catalyst converts S^+ back into S under simultaneous formation of oxygen from water. An experimental verification of this system was found in colloidal TiO_2 particles

loaded with Pt and RuO₂ onto which a surfactant Ru(bipy)₃²⁺ complex is adsorbed. The maximum quantum efficiency of water splitting observed with such a system is ca. 7% so far.

The third device depicted in Fig. 3 (c) requires neither sensitizer nor electron relay. A semiconductor particle is charged with both a catalyst for water oxidation and water reduction. Band gap excitation produces an electron/hole pair in the semiconductor particle. Both charge carriers diffuse to the aqueous interface where hydrogen and oxygen generation occurs. TiO₂ charged simultaneously with Pt and RuO₂ was the first material to be employed in such a system. In this case UV irradiation is required to excite the semiconducting support. Hydrogen and oxygen are cogenerated rather efficiently, the quantum yield Φ (H₂) approaching 30%. The domain of photoactivity has recently been displaced into the visible by using Cr-doped TiO₂ and n-CdS particles as carriers for Pt and RuO₂. Interestingly, in the latter case, the RuO₂ deposit prevents photocorrosion by valence band holes and instead affords water oxidation.

Finally, an analogy between colloidal semiconductors and photosynthetic bacteria has been pointed out. CdS particles when loaded with RuO₂ alone are capable of splitting hydrogen

sulfide into sulfur and hydrogen when illuminated by visible light.



The RuO₂ serves here as a hole transfer catalyst accelerating the rate of charge exchange between the valence band of CdS and the sulfide ions in solution. No Pt is required as water reduction by conduction band electrons occurs very rapidly. The quantum yield for H₂S splitting approaches 35%. A similar photoreaction can be performed by photosynthetic bacteria that also employ sulfides as an electron source.

The key advantage of colloidal semiconductors together with other functional organizations is that light induced charge separation and catalytic events leading to fuel production can be coupled without intervention of bulk diffusions. Thus, a single particle can be treated with appropriate catalysts so that different regions function as anodes and cathodes. It appears that this wireless photoelectrolysis could be the simplest means of large scale solar energy harnessing and conversion.

Summarized by the author

Neue Redaktionsordnung für Autoren der CHIMIA 1982

A. Allgemeine Richtlinien

1. Inhalt

Der Schweizerische Chemiker-Verband gibt bei der BAG Brunner Verlag AG, Zürich, die monatlich erscheinende Zeitschrift CHIMIA heraus. Im Textteil «Forschung, Wissenschaft» werden Übersichtsartikel über Fortschritte und Probleme aus den verschiedensten Gebieten der Chemie – unter besonderer Berücksichtigung der Grundlagenforschung – gebracht. Originalarbeiten über neue Forschungsergebnisse der Autoren werden nur als «Kurze Mitteilungen» aufgenommen.

Im Textteil «Angewandte Chemie, Chemie-Ingenieurwesen» sollen Beiträge publiziert werden, die sich an einen breiten Kreis von Chemikern in der Praxis wenden. Es werden vor allem Arbeiten und Informationen aus dem Gebiet der Laboratoriums- und Verfahrenstechnik und aus der Chemischen Industrie gebracht.

2. Annahme von Manuskripten

Die in der CHIMIA aufzunehmenden Arbeiten dürfen in der Regel noch nicht an anderer Stelle in der gleichen Form und mit dem gleichen Titel oder einfach in einer andern Sprache veröffentlicht worden sein.

Über die Aufnahme einer Arbeit in die CHIMIA entscheidet der zuständige Redaktor, sei es von sich aus oder nach Begutachtung durch für das betreffende Fachgebiet zuständige Experten. Die Verantwortung für ihre Mitteilungen tragen die Autoren auf alle Fälle selbst.

3. Adresse der Redaktoren

Manuskripte sind an den verantwortlichen Ressort-Redaktor zu senden (Adresse im Impressum jeder CHIMIA-Nummer). Der Eingang eines Manuskriptes und das Eingangsdatum werden dem Einsender normalerweise schriftlich bestätigt.

4. Copyright

Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung in der CHIMIA geht das ausschliessliche Verlagsrecht für alle Sprachen und alle Länder an den Schweizerischen Chemiker-Verband über.

Die Erlaubnis für den Abdruck eines in der CHIMIA erschienenen Artikels oder von Teilen davon ist beim zuständigen Redaktor und beim Autor einzuholen.

5. Umfang

Übersichtsartikel sollen in der Regel einen Gesamtumfang (Abbildungen und Formeln inbegriffen) von 20 Schreibmaschinenseiten nicht überschreiten. Kurze Originalmitteilungen sind auf 6 Schreibmaschinenseiten zu 35 Zeilen oder deren Platz zu beschränken (inklusive Abbildungen).

6. Publikationstermine

Über Termine und die Zusammenstellung des redaktionellen Teils der einzelnen Hefte entscheiden die Redaktoren. Kurze Originalmitteilungen, die bis zum 5. eines Monats einlaufen, können günstigenfalls bereits im folgenden Monat publiziert werden.

7. Korrekturen

Die Korrekturen werden durch den Autor erledigt. Der auf den Probeabzügen angegebene Rücksendetermin ist unbedingt einzuhalten, da die Korrekturen sonst nicht mehr berücksichtigt werden können. Die Kosten von nachträglich angebrachten, grösseren Änderungen im Text (Autorkorrekturen) sind vom Verfasser zu tragen.

8. Separata

Die Autoren erhalten pro Artikel 50 Separata kostenlos. Auf Bestellung liefert der Verlag weitere Separata. Die Lieferungsbedingungen mit Bestellschein werden dem Autor mit den Korrekturabzügen vom Verlag zugestellt. Die Separata dürfen nicht gehandelt werden.

9. Filme

Die Filme der Abbildungen und Formeln bleiben Eigentum des Verlags. Bezahlt der Autor die Herstellungskosten, so gehen sie in seinen Besitz über.

B. Ausführung der Manuskripte

1. Sprachen

Manuskripte können deutsch, französisch oder englisch abgefasst sein.

2. Name und Adressen der Autoren

Jede Arbeit soll unter dem Titel die Initialen der Vornamen (mindestens zwei Initialen, sonst ausgeschriebener Vorname; bei weiblichen Autoren auf alle Fälle voller Vorname) und den Familiennamen des Autors bzw. der Autoren tragen. Weiter ist die Bezeichnung der Firma oder der wissenschaftlichen Institution, wo die Arbeit ausgeführt wurde, mit genauer Postadresse anzugeben. In einer Fussnote kann der Name (mit Titel) desjenigen Autors angegeben werden, an den Korrespondenz zu richten ist.

3. Manuskripte

Die Manuskripte müssen einseitig mit Maschine geschrieben sein (normale Typengrösse, Zeilenabstand mittel oder weit, genügend Rand). Es wird empfohlen, die Texte durch Einfügen numerierter Untertitel übersichtlich zu gestalten. Den Manuskripten ist eine Kopie beizulegen.

Hinweise auf Vorträge, auf die ein Artikel sich evtl. stützt, werden als Fussnoten gesetzt. Bei kurzen Mitteilungen wird das Eingangsdatum in einer Fussnote vermerkt. Soll die Arbeit später anderswo in ausführlicher Form erscheinen, so ist ausserdem der Vermerk, «Vorläufige Mitteilung» anzubringen.

Hinweise auf Gerätetypen, Firmen und Lieferanten sind zu beschränken und nur als Fussnoten anzuführen.

Den Arbeiten für den Teil «Angewandte Chemie, Chemie-Ingenieurwesen» ist ein Bild (Passfoto) des Autors bzw. des Hauptautors (bei mehreren Autoren) beizulegen.

4. Abstract

Allen Arbeiten, gleichgültig in welcher Sprache sie abgefasst sind, ist ein englischer «Abstract» mit vollem Titel voranzustel-

len. Bei der Abfassung ist darauf zu achten, dass der Text den Bearbeitern der Referierorgane die erforderlichen Sach-Stichworte sowie möglichst gedrängte Information über den Inhalt der Arbeit liefert.

5. Figuren, Abbildungen, Strukturformeln

Die Zahl der Figuren und Abbildungen ist auf das unbedingt Notwendigste zu beschränken. Sie sind getrennt von den Legenden auf separaten Blättern beizulegen. Es können nur mit schwarzer Tusche ausgeführte Strichzeichnungen und Schwarz-Weiss-Fotografien verwendet werden. Auch in den Text eingefügte Strukturformeln sind noch gesondert beizulegen, und zwar mit Tusche gezeichnet, so dass von den Vorlagen Filme hergestellt werden können. Es ist darauf zu achten, dass Abbildungen und Graphiken im Druck im allgemeinen auf Spaltenbreite (8 cm) verkleinert werden. Schriftzeichen sollten eine Höhe von min. 2 % der Bildbreite haben. 2spaltige Abbildungen (Breite: 17 cm) können nur ausnahmsweise gebracht werden. Entstehen durch die Reproduktion von Abbildungen aussergewöhnlich hohe Kosten, so kann vom Autor ein Beitrag verlangt werden.

Titel und Legenden zu den Abbildungen, die gesetzt werden, sind auf besonderem Blatt beizulegen.

6. Nomenklatur

Die Autoren sind gebeten, sich an die IUPAC Empfehlungen zu halten. Eine Kontrolle der Korrektheit der verwendeten Nomenklatur durch die Redaktion ist nicht möglich.

7. Massangaben

Die Masse sollen im Internationalen Einheitensystem (SI) angegeben werden.

8. Literaturangaben

Am Schluss der Arbeit folgt das Literaturverzeichnis. Alle im Text zitierten eigenen und fremden Arbeiten sind fortlaufend einzeln zu nummerieren (Nummer im Text in eckigen Klammern []) und im Verzeichnis folgendermassen anzugeben: E. F. Berg: CHIMIA 34, 171 (1980).

Für die Abkürzungen von Zeitschriftennamen halte man sich an «Chemical Abstracts».

Angewandte Chemie / Chemie-Ingenieurwesen

Qualitätssicherung und Produkthaftpflicht

Anlässlich des 6. Schweizerischen Treffens für Chemie an der *ILMAC* 1981 führte die *Schweizerische Vereinigung Diplomierter Chemiker HTL* eine Tagung durch unter dem Titel:

Qualitätssicherung und Produkthaftpflicht

L. Scheck, Tagungsleiter, umriss einleitend das Thema wie folgt:

Das Thema Qualitätssicherung und Produkthaftpflicht ist heute von ausserordentlicher Aktualität und wird in nächster Zukunft noch an Bedeutung zunehmen.

Die Begriffe Qualität, Qualitätssicherung und Produkthaftpflicht sind im Volksmund, aber auch in Fachkreisen geläufige und gern gebrauchte Schlagwörter, deren sich auch Zeitungen, Radio, Fernsehen oft bedienen. Sehr häufig aber stellt man fest, dass in Diskussionen unter einem bestimmten Begriff verschiedenes verstanden wird.

So werden die Begriffe «Analytik, Qualitätsprüfung, Qualitätskontrolle, Qualitätssicherung, Qualitätsüberwachung» sehr oft in einen Topf geworfen, obwohl dies ganz verschiedene Dinge sind. Teilweise ist die Ursache auf unkorrekte Wort-für-Wort-Übersetzung aus dem amerikanischen zurückzuführen.

Das Tagungsprogramm hat deshalb weitgehend zum Ziel, ausgehend vom Begriff «Qualität» die Folgen, nämlich Qualitätssicherung und schliesslich Produkthaftpflicht in ihren Grundzügen zu beschreiben.

Es ist wichtig, dass die Tagungsteilnehmer die einzelnen Referate sowohl aus der Sicht des Produzenten wie aus der Sicht des Konsumenten zu erleben versuchen. Wichtig deshalb, weil jeder Berufstätige in irgendeiner Art und Weise an der Qualitätsgestaltung von Produkten oder Dienstleistungen beteiligt ist, gleichzeitig aber, sowohl im privaten wie im beruflichen Bereich, Konsument von Produkten und Dienstleistungen ist.

Das Programm ist deshalb bewusst so gegliedert, dass die Qualitätssicherung sowohl aus unternehmerischer wie

betrieblicher Sicht beleuchtet wird, dass die enge Verbindung zwischen Qualitätssicherung und Anlageninstandhaltung aufgezeigt wird und dass schliesslich juristische und behördliche Aspekte diskutiert werden. Die Vorstellung der SAQ (Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Qualitätsförderung) soll schliesslich das gesamte Thema abrunden. Die Tagung soll unter dem Motto stehen: *Quality never gets out of Style.*



Leo M. Scheck

Ausbildung als Chemiker HTL, Abschluss 1962 in Burgdorf. Momentane Tätigkeit: Grundlagenbearbeitung in der Abteilung Qualitätssicherung der Division Agro der Ciba-Geigy AG, Basel. Besondere berufliche Interessen sind Analytik, Statistik, Qualitätssicherung, Beratungen im Ausland, Expertisen. Tätigkeit in anderen Organisationen: Vorstandsmitglied des SChV, Vertreter des SChV in der «Europäischen Föderation Korrosion», Altpräsident der «Schweizerischen Vereinigung dipl. Chemiker HTL».

Qualitätssicherung als Teil der Unternehmenspolitik

Jürg Rutschmann

Sandoz AG, CH-4002 Basel

Abstract

As a consequence of deep reaching changes in many technical, economic, social, and legal factors influencing industrial activities, quality assurance has today greatly expanded its scope. Quality assurance as an integrated management concept permeates attitudes and strategies of all parts of the company and the principles ensuring its effectiveness should be an essential part of company policy.

Qualität war immer ein wichtiger Faktor im unternehmerischen Kalkül. Zu allen Zeiten waren die für den Käufer/Verbraucher/Verwender relevanten Eigenschaften, eben die Qualität des Angebots neben dem Preis, bzw. den Kosten, hauptsächlich bestimmend für Erfolg oder Misserfolg gewerblicher oder industrieller Tätigkeit. Qualität bezog sich aber hauptsächlich auf die vordergründigen Anwendungs- oder Gebrauchseigenschaften eines Produktes. Eine Wurst musste gut schmecken, ein Farbstoff musste brillant und echt, ein Schuh elegant oder solide sein, ein Kopfwahlmittel musste wirken. Die natürliche Selbstverständlichkeit der Wechselbeziehung Qualität (in diesem Sinne) und Preis einerseits und Konkurrenzfähigkeit und kommerzieller Erfolg andererseits, sowie die relativ einfache Beurteilbarkeit der relevanten Qualitätsmerkmale durch den Kunden, mochte die Formulierung einer Qualitätspolitik als absurde Spielerei erscheinen lassen.

Tempora mutantur!

Ohne auf tieferliegende Gründe eingehen zu wollen, seien einige Stichworte zu den Veränderungen, die sich bereits vollzogen haben, oder die im Gange sind, angeführt:

- komplexe Produkte, deren Funktionsweise für den Anwender oft nicht mehr durchschaubar ist; fast vollständige Industrialisierung der vielstufigen und weitverzweigten Herstellungsprozesse
- Anonymisierung der Beziehung Produzent/Konsument durch Einschaltung oft mehrstufiger Verteilsysteme

andererseits aber:

- ein generell gesteigertes Sicherheitsbedürfnis, oft als Forderung des Null-Risikos
- vermehrte Artikulation der Konsumenten durch Organisation und Politisierung bis hin zu eigentlichen pressure groups, intensiviert durch die Medieneinwirkung
- enorm verbesserte Möglichkeiten der Charakterisierung von Produkten, insbesondere durch physikalisch-chemische Methoden, die Analytik, aber auch durch die Toxikologie

als Folge:

- Verunsicherung der Konsumenten dem Produkt gegenüber
- Reglementierung und behördliche Überwachung
- neue Richtungen der Gesetzgebung und Rechtsprechung

Diese technischen, sozioökonomischen, politischen und rechtlichen Entwicklungen haben den Inhalt der Begriffe Qualität und Qualitätssicherung enorm ausgeweitet. Die heute gültigen Definitionen der Qualität* umfassen nicht mehr nur die einfache Gebrauchsqualität, sondern die «Güte» des Produktes, einschliesslich z. B. die Zuverlässigkeit, die Unterhaltseigenschaften bis hin zur Entsorgung, und vor allem alle Aspekte der «Sicherheit».

«Qualität» ist deshalb auch nicht mehr vorwiegend ein Merkmalspaket im Moment der Übernahme durch den Käufer, sondern bezieht sich auf die ganze Gebrauchsdauer, und sogar darüber hinaus. Die explizite Warnung vor Risiken beim Gebrauch oder voraussehbarem Missbrauch, die fachgerechte Instruktion für möglichst zweckmässige und gefahrlose Anwendung werden ebenso als Teil der «Qualität» betrachtet wie die beobachtende und beratende Begleitung des Produkts während seiner Lebensdauer, die Warnung vor neuerekannten Risiken, bis zum Rückruf einer Serie oder des Produktes vom Markt.

Eine Reihe spektakulärer Fälle aus den letzten Jahren und die zum Teil enormen Konsequenzen für die betroffenen Firmen illustrieren diesen Sachverhalt. Neben Betriebssicherheits- und Ökologie-Risiken sind Risiken im Zusammenhang mit Qualität heute sehr im Blickpunkt einer Öffentlichkeit, die durch wirklich gravierende Ereignisse, aber auch durch eine Flut von mehr oder weniger richtigen, mehr oder weniger hochgespielten Meldungen verunsichert ist.

Qualität ist also heute die Summe von Gebrauchsqualität und Produktesicherheit, beide sehr extensiv interpretiert. Während erstere – wie der Preis – weiterhin vor allem eine Sache des Marktes, der Beziehung zwischen Produzent und Verbraucher ist, ist letztere darüberhinaus eine

* Es seien unter den verschiedenen gebräuchlichen, aber im wesentlichen gleichbedeutenden, zwei angeführt:

- Qualität ist die Gesamtheit der Eigenschaften und Merkmale eines Produktes (oder einer Dienstleistung), die es für seinen Verwendungszweck geeignet machen oder etwas ausführlicher
- Quality is the sum of all features or characteristics which contribute directly or indirectly to the safety, performance, reliability and acceptability of the product

Angelegenheit der Öffentlichkeit, der nationalen und übernationalen Politik, der Gesetzgebung und Reglementierung und schliesslich der Rechtssprechungspraxis geworden. Insbesondere die chemische Industrie und ihre Produkte sind in mannigfacher Weise betroffen.

Als Beispiel für den umfassenden Anspruch der Behörden auf Vertretung der Konsumenten, darüber hinaus aber alle Teile der Öffentlichkeit, die in irgendeiner Weise, freiwillig oder unfreiwillig, bewusst oder unbewusst mit einem Produkt der chemischen Industrie in Berührung kommen könnten, diene folgende Passage eines Funktionärs der amerikanischen EPA kurz nach der Inkraftsetzung des Toxic Substances Control Act:

«The passage of TOSCA made the entire chemical industry subject to comprehensive Federal regulation for the first time. The Act gives EPA broad authority to identify and control harmful chemicals already being produced, as well as proposed new substances before they enter into commerce. It extends EPA's authority into every facet of industry; product development, testing, manufacturing, processing, distribution, and disposal. And because the Act treats importers of chemical substances as if they were domestic manufactures, it also extends EPA's reach into the multi-billion dollar foreign chemical market.»

Analoge Gesetze wie TOSCA sind in vielen Ländern in Kraft getreten oder im Entstehen. Wichtige Bereiche unserer Industrie sind zudem schon seit langem scharf reglementiert, insbesondere Pharmazeutika und Agrochemikalien. Es würde zu weit führen, auf die gesetzlichen Anforderungen an die Prüfung der Produkte, die Unterschiede in den verschiedenen Ländern, die Kosten der Einhaltung und der Durchsetzung der Vorschriften, die Auswirkungen auf Forschung, Entwicklung und Innovation, Sinn oder Unsinn gewisser Forderungen näher einzugehen; halten wir fest: die Verpflichtungen des Herstellers hinsichtlich der Abklärung verschiedenster Aspekte der Produktesicherheit sowie die daraus folgenden Massnahmen (Kennzeichnung, Warntexte, Instruktion der Kunden, Information der Behörden usw.) sind sehr weitgehend reglementiert oder in gesetzlicher Regelung begriffen.

Die Verantwortung des Herstellers für allfällige Schäden für Gesundheit, Sachwerte und Umwelt wird dadurch allerdings keineswegs erleichtert, im Gegenteil. Parallel hat sich nämlich die Gesetzgebung und Rechtsprechung auf dem Gebiete der Produkthaftpflicht im Sinne einer strikten Haftung entwickelt, vornehmlich in USA, aber zunehmend auch in Europa. Diese Entwicklung geht vor allem in folgende Richtungen:

- Statt Verschuldenshaftung Kausalhaftung
- Umkehr der Beweislast
- Einbezug von Entwicklungsgefahren
- Einschränkung der Möglichkeiten für vertragliche Haftungsbeschränkung

Es ist klar, dass dadurch die Haftpflichtrisiken des Herstellers entscheidend anwachsen.

Die Bürden der Produktreglementierung und der Produktverantwortung sind zum Teil eine Folge der in den letzten Jahrzehnten und Jahren enorm entwickelten wissenschaftlich-technischen Mittel zur Feststellung von realen oder angeblichen Produkterisiken. Die Analytik quantifiziert Verunreinigungen im ppm- und ppb-Bereich, stellt sie fest in noch weit geringeren Spuren; die Toxikologie und ihre modernen Untersparten stellen biologische Wirkungen fest, die mehr oder weniger gültig die kausalen Beziehungen zwischen chemischen Stoffen und Gesundheitsrisiken oder Umweltgefahren aufzeigen oder anzudeuten scheinen. Nitrosamine, Aflatoxine, Hormon- und Pestizidrückstände, PCB's sind in aller Mund. Die Problematik von technischen Möglichkeiten/sinnvoller Wertung ist mit diesen Stichworten nur am Rande erwähnt.

Die einzige Antwort auf die Anforderungen an die Qualität im so umschriebenen umfassenden Sinn, für die Erfüllung behördlicher Forderungen, zur bestmöglichen Kontrolle der Sicherheits- und Haftpflichtrisiken, aber auch über diese defensiven Zwecke hinaus, zur Erreichung der offensiven Unternehmensziele ist eine Qualitätssicherung im ebenso integralen Umfang.

Demnach ist die Qualitätssicherung dazu da, die Einhaltung eines unter Berücksichtigung aller relevanten Faktoren optimalen Qualitätsniveaus, der sogenannten «richtigen Qualität», zu gewährleisten. Sie ist damit eines der Instrumente, das Unternehmen sowohl auf dem Markt zu erhalten und zu entwickeln, als auch weitmöglichst vor finanziellen, juristischen und imageschädigenden Gefahren zu schützen. Womit eigentlich die im Titel enthaltene These erhärtet wäre.

Wir haben aber bisher Qualität und Qualitätssicherung vorwiegend in ihren nach aussen gerichteten Aspekten betrachtet. Ebenso wichtig sind die Wirkungen des erweiterten Qualitätsbegriffs auf die interne Politik und die operationellen Bereiche des Unternehmens. Qualität wird immer weniger durch Qualitätskontrolle unter Ausmerzung von mehr oder weniger Ausschuss erzielt, sondern in das Produkt hineinerfunden, hineinentwickelt und hineinproduziert.

Die Qualitätssicherung ist das Management-System, das alle Beteiligten auf das Erreichen der «richtigen Qualität» ausrichtet.

Das beginnt mit der Produkte- und Innovationspolitik, mit der F&E-Funktion, die zur Hauptsache für die «quality of design», das Produktkonzept, den Prototyp und dessen Spezifikationen verantwortlich ist. Es geht weiter mit der Produktion, die z. B. unter Befolgung von GMP-Regeln die «Quality of Conformance», die Übereinstimmung des fabrizierten Produkts mit dem Standard erzielt; dann die eigentliche Qualitätsprüfung, unter anderem als unabhängige Stelle für die Ausgangskontrolle und Freigabe verantwortlich; das Marketing, Product Management und allfällige Kundenservices, die für die Weitergabe aller relevanten Informationen, für die Instruktion und evtl. Warnung des Kunden, im Prinzip

während der ganzen Lebensdauer des Produktes sorgen. Es ergeben sich Rückkopplungsbeziehungen: Qualität ist nicht etwas Starres, sie ist das Ergebnis eines andauernden Lernprozesses, sie ist verbesserbar in nach aussen und nach innen zielenden Richtungen, z. B. Zuverlässigkeit, Sicherheit, weniger Ausschuss, Kosten. Schliesslich – und das wird gerade in letzter Zeit im Zusammenhang mit dem Erfolg der japanischen Industrie auf dem Qualitätssektor deutlich – ist Qualitätssicherung eine Frage der Personalpolitik, der Qualifikation und Motivation der Mitarbeiter aller Stufen und der Führung.

Ich glaube deutlich gemacht zu haben, dass die Qualitätssicherung ein Teil der Unternehmenspolitik sein *muss*. Worin soll nun die Qualitätspolitik bestehen?

In Anbetracht der Komplexität der Qualitätssicherungsfunktion und ihrer quer durch die Linienorganisation verlaufende Wirkungsweise scheint mir eine bewusste und formulierte Ordnung der Qualitätssicherung eine Notwendigkeit zu sein. Ich denke dabei nicht an vorwiegend zum Fenster hinaus gehaltene Proklamationen, die einerseits das Verantwortungsbewusstsein der Firma in hellem Licht erstrahlen lassen, andererseits aber versuchen, die Firma vorsichtig gegen allzu weitherzige Auslegung dieser Verantwortung abzuschirmen. Vielmehr sehe ich interne, operationell wirksame Grundsätze und Konzepte, die die Ziele setzen, in denen Zuständigkeiten und Pflichten zugeschrieben werden, die die Verantwortungsstrukturen von den operationellen Einheiten bis zur Spitze, von den Tochtergesellschaften bis zur Zentrale klar ersichtlich machen und allfällige Verantwortungsdelegationen, z. B. an Zulieferer und Lohnfabrikanten eindeutig und im Rahmen der rechtlichen Realität regeln.

Solche Regelungen sollen aber schliesslich den für Qualitätssicherung Verantwortlichen den nötigen Rückhalt und konkrete Handhaben geben, um der besonders auf dem Gebiet der Qualität latent immer vorhandenen Gefahr zu begegnen, dass um des kurzfristigen Vorteils willen an sich anerkannte und im Normalfall auch befolgte Regeln und Vorschriften unter dem Druck der Umstände an der Front etwas lax interpretiert werden.

Es ist selbstverständlich, dass die Qualitätspolitik darauf Rücksicht zu nehmen hat, dass der Qualitätsbegriff in verschiedenartigen industriellen Sparten einen im einzelnen durchaus unterschiedlichen Inhalt haben kann. Die Akzente sind in einer Sparte, die sich direkt an einen Endverbraucher richtet, z. B. Pharmazeutika oder Diätetika, anders gesetzt als in einem technischen Bereich wie Farbstoffe oder Industriechemikalien. In der Pharmasperte stehen wohl Faktoren, die mit der Wirkungssicherheit (content uniformity, Bioverfügbarkeit, Verwechslungsgefahr, Ärztinformation usw.) zu tun haben, im Vordergrund. Im Falle Diätetika ist die mikrobiologische Unbedenklichkeit Problem und Ziel Nr. 1; bei Chemikalien für den technischen Gebrauch spielen neben den Anwendungseigenschaften vielleicht die allgemeine Gefährlichkeit und Toxizität, etwa wegen Nebenprodukten und Verunreinigungen, eine grosse Rolle.

Die Regelung der Qualitätssicherung muss demnach den technischen Gegebenheiten, aber auch den vom Markt und vom gesetzlichen Umfeld einer Sparte bestimmten Faktoren gebührend Rechnung tragen. Dennoch können auch in einem Mehrspartenunternehmen gewisse Elemente der Qualitätspolitik als für alle Teile gültig identifiziert werden. Es scheint erstrebenswert, diese Elemente, die sich vor allem auf die Verantwortlichkeitsstrukturen beziehen werden, zu formulieren und als allgemein verbindlich zu erklären.

Abschliessend muss noch darauf hingewiesen werden, dass die Auswirkungen der Anforderungen an die integrierte Qualitätssicherung für kleinere Firmen ungleich schwerwiegender sein können als auf grosse. Auf gewissen Gebieten ist der Aufwand an Mitteln und Zeit, der für die Erstellung der zur Einführung eines Produktes erforderlichen Unterlagen, die Befolgung von GMP-Regeln und eine ausreichende Qualitätsprüfung aufgebracht werden muss, so gross, dass nur noch sehr belastbare Unternehmen ihn sich leisten können; und auch diese nur für Produkte mit genügendem Umsatz- und Ertragspotential. Die Sachzwänge der Qualitätssicherung in ihrer heutigen, vor allem durch die Produktesicherheit geprägten Erscheinungsform beeinflussen also durchaus die ganze Unternehmenspolitik oder können sie sogar wesentlich bestimmen: Tätigkeitsgebiete, Produktpolitik, Innovationsverhalten, vielleicht sogar das Sein oder Nichtsein.

Korrespondenzadresse:

Dr. J. Rutschmann, Direktor, Sandoz AG, CH-4000 Basel



Jürg Rutschmann

studierte Chemie an der Universität Zürich und dissertierte 1945 bei Prof. Paul Karrer. Er ist heute Direktor und Leiter der Konzernabteilung Ökologie/Sicherheit/Qualitätssicherung bei der Firma Sandoz AG in Basel.

Was ist Qualität?

Rudolf K. Weber

Siegfried AG, CH-4800 Zofingen

Abstract

The DIN-definition is given which raises more questions than it answers.

Quality and its limitations are exemplified for drugs and medicinal herbal teas. The question remains if an increase in quality is always a benefit for the consumer and not only an increase in performance.

1. Einleitung

Der Begriff Qualität existiert in den verschiedensten Formen und Ausprägungen seit der Mensch begann, das Land zu bebauen, Werkzeuge, Kleider und Waffen herzustellen und damit Handel zu treiben. Immer ging es darum, ein Produkt oder eine Dienstleistung zu werten und dafür einen angemessenen Gegenwert zu erhalten.

Heutige Alltagsartikel wie Kühlschränke, Fernseher, Taschenrechner sind derart komplex gebaut, dass ein Verstehen, was diese Dinge im Innersten zusammenhält, für den Laien völlig unmöglich ist. Wir kaufen heute Produkte, die wir nicht verstehen, von Leuten, die wir nicht kennen und die sie nicht selbst hergestellt haben. Es ist eine natürliche Reaktion, dem Unbekannten Misstrauen und Angst entgegenzubringen. Sie gelten dem Produkt, der Verkaufsorganisation und dem Hersteller. Angesichts dieser Situation hat Präsident John F. Kennedy bereits 1963 für den Verbraucher das Recht gefordert auf Information, Sicherheit, freie Wahl und Gehör.

2. Zum Begriff «Qualität»

Die bestehende DIN-Norm lautet:

«Qualität ist die Gesamtheit von Eigenschaften und Merkmalen eines Produktes oder einer Tätigkeit, die sich auf deren Eignung zur Erfüllung gegebener Erfordernisse beziehen.»

Diese Formulierung ist tiefgründig wie ein delphisches Orakel. Was ist die Gesamtheit angesichts eines begrenzten Erkenntnisstandes? Welche Eigenschaften sind erforderlich, welche nicht? Wer legt die Erfordernisse fest?

Die DIN-Formulierung setzt voraus, dass einerseits der Hersteller für jedes Produkt Verwendungszweck und die *notwendigen* Eigenschaften festlegt und andererseits der Verbraucher in der Lage ist, die Eignung für seinen Verwendungszweck zu beurteilen.

Es wird nicht das beste Erzeugnis gewünscht, sondern das für den Verwendungszweck gerade noch genügende. Qualität ist *Fitness for Use* und damit eine Optimierungsaufgabe für Verbraucher und Hersteller. Die grössere Lebensdauer von Automotoren gegenüber der Karosserie zeugt davon, dass die Optimierung für den Hersteller keine leichte Aufgabe ist.

3. Qualitätspolitik und Qualitätssicherung

Ein Produkt ist das Resultat, d. h. der Kompromiss von Planung, Konstruktion, Entwicklung, Rohstoffen, Produktion, Marketing, Vertrieb, Kosten und nicht zuletzt der Käufererwartung. Wegleitend ist die von der Geschäftsleitung festgelegte Qualitätspolitik. Wenn ein Prototyp alle Prüfungen erfolgreich bestanden hat, beginnt die Serienfabrikation, d. h. die Reproduktion des Prototyps. Jede Produktionsfirma verfügt über eine mehr oder weniger klar abgegrenzte Organisation, die Qualitätssicherung. Diese ist verantwortlich für das Erfassen der Prototyp-Qualität und deren Sicherstellung bei der Reproduktion.

4. Das Qualitätsumfeld bei Arzneimitteln

Im Unterschied zum Konsumgüterbereich sind die Funktionen *Wählen*, *Bezahlen* und *Verbrauchen* getrennt: Da der Verbraucher medizinischer Laie ist, treffen die Behörden mit der Registrierung und der Arzt die Wahl des Arzneimittels, und weil Gesundheit nicht vom Einkommen abhängig sein soll, bezahlt die Institution Krankenkasse.

Im weiteren setzt der Arzneimittelsektor ein hochentwickeltes Sicherheitsverhalten von Hersteller, Behörden und Verbraucher voraus:

Für den *Hersteller* haben sich allgemein anerkannte Arbeitsprinzipien herausgebildet, die mit den Begriffen Good Laboratory, Good Manufacturing und Good Storage Practices (GLP, GMP, GSP) zusammengefasst werden. Diese Richtlinien dienen dem Zweck, die Fitness von Prototyp und reproduziertem Prototyp zu gewährleisten.

Bekanntlich wird ein Arzneimittel in Stückzahlen von Millionen und über viele Jahre hinweg produziert. Zur Kontrolle der Qualität müssen die Tabletten pulverisiert, d. h. zerstört werden. Eine Endkontrolle jeder Einheit, wie sie als Funktionsprüfungen z. B. für Radios oder Taschenrechner üblich ist, ist daher für Arzneimittel nicht möglich. Man spricht daher besser von einer *Qualitätsüberwachung*. Sie erfolgt nach statistischen Methoden und setzt voraus, dass alle Tabletten derselben Serie unter gleichen Bedingungen hergestellt werden und somit jede Tablette die *gleiche Qualität* aufweist. Damit sind die Tabletten nicht von identischer Qualität, sondern sie unterscheiden sich voneinander durch die *Fertigungsschwankung*. Diese ist vergleichbar mit dem Trefferbild eines in einen Schraubstock eingespannten Gewehrs. In den Spezifikationen wird daher zu jedem Merkmal ein *Bereich* angegeben und nicht nur der theoretische Wert. Als Folge der statistischen Qualitätsüberwachung be-

steht immer eine kleine Wahrscheinlichkeit, dass vereinzelte Tabletten ausserhalb der Spezifikationen liegen. Eine 100prozentige Erfüllung der Spezifikationen ist theoretisch unmöglich. Die Gesetze der Wahrscheinlichkeit machen hier keinen Unterschied, ob es sich um Tabletten oder Kernkraftwerke handelt. Immer bleibt ein *Restrisiko*. Jede Risikominderung verursacht Kosten, die mit abnehmendem Risiko exponentiell ansteigen. Beides, Risiko und Kosten, sind gesellschaftliche und damit ideologisierbare Faktoren und bestimmen wesentlich das Qualitätsverständnis.

Neben dem Hersteller hat auch der *Verbraucher* einen gewichtigen Beitrag an die Arzneimittelqualität zu leisten, indem er sich an die vorgeschriebene Einnahme, Dosierung und Aufbewahrung hält. Andernfalls schafft er Risiken, die um 10er-Potenzen höher sind als das Restrisiko von Herstellerseite. Dies gilt im Prinzip für alle Erzeugnisse: *Fitness for use setzt Verbraucher-Compliance*, d. h. das richtige Verhalten, voraus.

Die *Behörden* beurteilen die Qualität des Prototyps aufgrund der vom Hersteller beizubringenden Unterlagen. Die behördlichen Anforderungen sind jedoch von Land zu Land verschieden, was zeigt, dass neben nötigen auch unnötige Erfordernisse verlangt werden. Als Folge überhöhter Anforderungen besteht z. B. in den USA im Vergleich zu Europa eine Arzneimittellücke, weil eine Reihe moderner Medikamente amerikanischen und europäischen Ursprungs aus Registrierungsgründen in den USA nicht erhältlich sind.

5. Das Qualitätsumfeld bei Kräutertee

Bei einem Produkt wie Kamille ist neben der arzneilichen *Wirksamkeit* auch die *Unbedenklichkeit* aus Lebensmittelsicht sicherzustellen. Die Schlagzeile «Pestizide in Heilkräutern» mag hier als Titel dienen. Zum Verständnis sind folgende Erläuterungen nötig.

1. Heilkräuter werden vorwiegend angebaut und nicht gesammelt.
2. Hochwertige Qualität stammt aus den Tropen und Subtropen, d. h. aus Entwicklungsländern.
Der Schädlingsbefall ist in warmen Ländern grösser, die Transportwege und Lagerdauer länger, was einen entsprechend höheren Einsatz an Pflanzenschutzmitteln erfordert.
Know-how und Geld für den Einsatz moderner, rasch abbaubarer Pflanzenschutzmittel fehlen. Die FAO/WHO billigte 1979 diesen Ländern die Verwendung der einfachen und billigen persistenten Pflanzenschutzmittel wie DDT zu.
3. Die Toleranzgrenzen für Rückstände werden von jedem Land selbständig festgelegt. Aus klimatischen Gründen sind in der Schweiz die erforderlichen Men-

gen an Pflanzenschutzmitteln relativ gering. So sind unsere Limiten, die auf die Inlandproduktion ausgerichtet sind, z. T. um mehr als einen Faktor 10 kleiner als in den USA und nochmals viel kleiner als die von FAO/WHO als unbedenklich bezeichneten Mengen.

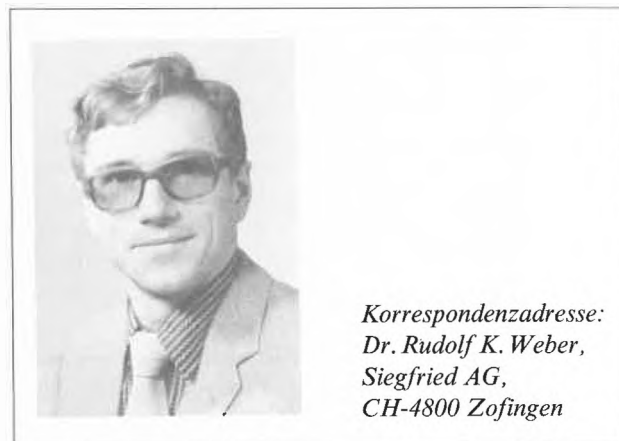
4. Im Unterschied zu den Lebensmitteln wird das Teekraut nicht gegessen. Wegen der schlechten Wasserlöslichkeit gehen höchstens 10 bis 30% der im Kraut enthaltenen Rückstandsmengen in den Aufguss.
5. In der Schweiz bestehen keine Rückstandslimiten für Tee.

Bei Anwendung der gleichen Limiten bestände für Tee ein Sicherheitsfaktor von mindestens 1000 gegenüber Früchten und Gemüse. Dieses verschwindende Rest-Risiko wird wägbarer, wenn es mit jenem der natürlichen Inhaltsstoffe verglichen wird. So ist die Gesundheitsgefährdung durch das Coffein ca. 10^4 bis 10^5 mal grösser als durch die maximal zulässige DDT-Menge. Aus gesundheitlicher Sicht besteht daher kein Anlass, Pestizidlimiten für Tee zu erlassen.

Man kann heute ohne Übertreibung sagen, dass vermutlich alle unsere Lebensmittel als hochgiftig zu beurteilen sind, wenn der gleiche Massstab angelegt wird wie für Pflanzenschutzmittelrückstände. Über diese Einsicht verfügten bereits die alten Griechen. Paracelsus hat sie vor 500 Jahren in Erinnerung gerufen, als er schrieb: «All Ding sind Gift und nichts ohne Gift. Allein die Dosis macht, dass ein Ding Gift ist».

Hersteller von Arzneitees haben erkannt, dass durch den anhaltenden Druck der öffentlichen Meinung und Schweigen der Behörden eine Marktlücke geschaffen worden ist, die die Lancierung von «pestizidgeprüften» Heiltees verlangt. – Es wäre ein Beispiel mehr, wie sich mit der Marketinggrösse «Qualität» auf Kosten sicherheitsstüchtiger, angstbereiter Konsumenten ein Geschäft machen liesse:

Qualität zur Erfüllung gegebener Erfordernisse...?



Korrespondenzadresse:
Dr. Rudolf K. Weber,
Siegfried AG,
CH-4800 Zofingen

Qualitätssicherungssysteme in der chemischen Produktion pharmazeutischer Wirkstoffe

Paul B. Fischer

F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, CH-4002 Basel

Abstract

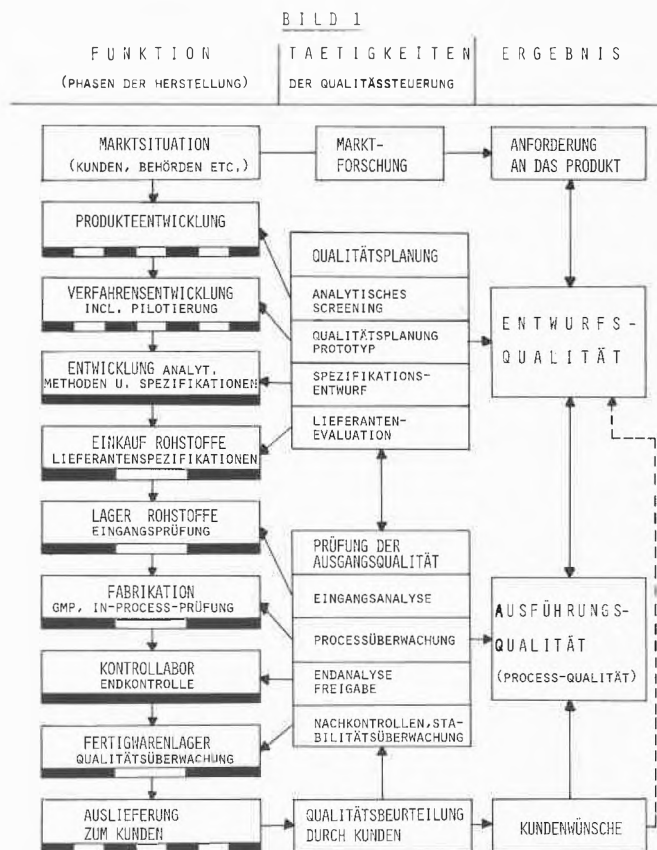
Following a short introduction in the concepts of «GMP» and «Integrated Quality Control», there is a discussion on the individual Quality Insurance Systems applied during the manufacture of pharmaceutical active substances. In particular, we review the Quality Insurance Techniques in reference to their application in the production of chemicals, and their comparison with analogous activities in the manufacture of pharmaceuticals. It is also demonstrated that these methods can not be divorced from their application, but must be understood within the framework of the feed-back mechanism which constantly controls the deviation in quality.

In der pharmazeutischen Industrie wurde Qualitätssicherung bisher mehr als Kunst, weniger als Disziplin praktiziert. Das «Kontrollwesen» beruhte im wesentlichen auf der Anwendung von analytischen Kontrollmethoden bei der Prüfung von Ausgangs- und Endprodukten. Mit einem solchen System konnte wenigstens sichergestellt werden, dass die das Werk verlassende Ware einen bestimmten, spezifizierten Qualitätsstandard nicht unterschritt. Nichtentsprechende Chargen wurden an die Produktion zurückgewiesen und mit erheblichem Kostenaufwand umgearbeitet oder gar vernichtet. Zwar gab es in jener Zeit wohl für jedes Gebiet industrieller Tätigkeit geschriebene oder ungeschriebene Richtlinien zum Thema «Gute Herstellungspraktiken», doch fehlte deren organisatorische Verknüpfung mit der Kontrollfunktion.

Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) hat im Jahre 1968 unter dem Titel «Quality Control of Drugs» (überarbeitete Fassung) Richtlinien für die Herstellung von Arzneimitteln und die Sicherung ihrer Qualität herausgegeben. Sie ging dabei von der Überlegung aus, dass eine noch so gute und aufwendige analytische Endkontrolle den Patienten nicht mit genügender Sicherheit vor Schäden durch mangelhafte Qualität von Arzneimitteln bewahren kann, wenn der Hersteller nicht auch für optimale Herstellungsbedingungen sorgt. Diese Richtlinien sind heute unter dem weitverbreiteten Begriff: «Good Manufacturing Practices (GMP)» bekannt.

Ein Hersteller pharmazeutischer Produkte, der seine Betriebe im Sinne der GMP-Richtlinien führt, wird den Begriff «Qualitätskontrolle» durch das Wort «Qualitätssicherung» ersetzen und darunter die Steuerung des Fertigungsprozesses zur Erzielung der geforderten Qualität verstehen. (Im Englischen bedeutet das Wort «control» = steuern, regeln, so dass der englische Ausdruck «Quality Control» richtigerweise mit «Qualitätssteuerung» zu übersetzen wäre). Damit wird verständlich,

Abb. 1:



dass eine bloße Endkontrolle eines Produktes nicht zur Steuerung des Fertigungsprozesses genügen kann (Abb. 1).

Integrierte Qualitätskontrolle

Wenn wir uns die Herstellungsabläufe eines beliebigen pharmazeutischen Produktes, beginnend bei dessen «Erfindung» im Labor, über die Entwicklung, Pilotierung, Produktion bis hin zum Verkauf, vorstellen, so lassen sich all jene Stellen im Prozess erkennen, an denen eine Steuerung der Qualität möglich ist:

Schon in frühen Phasen der Entwicklung des Produktes werden Aktivitäten wahrgenommen, die die Entwurfsqualität der späteren Verkaufsform festlegen sollen. Daraus entsteht der Prototyp, dessen exakte technologische und analytische Charakterisierung zur Festlegung der späteren Herstellungs- und Endproduktspezifikationen führt. Die Eingangsprüfung der Rohstoffe, die In-Process-Kontrolle, die Einhaltung der GMP-Richtlinien

in der Fabrikation und die Endkontrolle sind weitere Schwerpunkte qualitätssichernder Tätigkeiten. Man bezeichnet die Gesamtheit aller Massnahmen zur Sicherung der Qualität eines Produktes als *integrierte Qualitätskontrolle*. In einem modernen pharmazeutischen Unternehmen werden die damit verbundenen Tätigkeiten nicht nur von einer einzigen Abteilung, etwa der Qualitätskontrollabteilung wahrgenommen, sie sind vielmehr auf sämtliche am Entwicklungs- und Herstellungsprozess beteiligten organisatorischen Einheiten verteilt. Letzten Endes ist jeder einzelne am Herstellungsprozess beteiligte Mitarbeiter für die Sicherung der Qualität an seinem Arbeitsplatz verantwortlich.

Die Herstellung pharmazeutischer Wirkstoffe

Es würde den Rahmen dieses Referates sprengen, wollte man Qualitätssicherungssysteme für alle Phasen der Herstellung eines Arzneimittels diskutieren. Aus dem weiten Gebiet soll deshalb eine wichtige Funktion herausgegriffen werden, nämlich die *chemische Produktion* pharmazeutischer Wirkstoffe. Als pharmazeutische Wirkstoffe bezeichnet man das aktive Prinzip (die Wirksubstanz) eines Medikamentes. Dieses kann als unveränderter Naturstoff eingesetzt, aus einem solchen isoliert oder chemisch synthetisiert werden.

Ein Betrieb zur Herstellung eines pharmazeutischen Wirkstoffes unterscheidet sich prinzipiell nicht von einem solchen, in dem rein technische Produkte, z. B. Kunstharze, Waschmittel oder Farbstoffe, produziert werden. In der pharmazeutischen Grossindustrie gibt es allerdings Betriebe, die der Synthese eines einzigen Grossproduktes (z. B. eines Vitamines) dienen, nebst anderen, die wahlweise zur Herstellung mehrerer Produkte verwendet werden. Diese letzteren, sog. «Multi-Purpose»-Anlagen, bestehen aus funktionalen Einheiten, welche je nach Art der durchzuführenden Synthese einzeln oder kombiniert eingesetzt werden können. Diese Kombinationsmöglichkeit von «Unit Operations» gibt dem Chemiker die Möglichkeit, das verwendete Herstellungsverfahren zur optimalen Durchführung der chemischen Reaktion zu modifizieren. Andererseits aber ist der Chemiker laut GMP gehalten, «jede Charge in Übereinstimmung mit der Herstellungsvorschrift herzustellen». Es sind Fälle bekannt, da geringe Modifikationen bei einem chemischen Verfahren zur Bildung kleiner Mengen von bisher unbekanntem Nebenprodukten führten oder die eine erniedrigte Stabilität des Wirkstoffes zur Folge hatten, was seinerseits ernste Konsequenzen beim Patienten ergab. Ich möchte an dieser Stelle betonen, dass es stets die neuauftretenden, unbekanntem Verunreinigungen eines Wirkstoffes sind, die dem strengen Auge selbst der besten Endkontrolle zu entgehen pflegen.

Verfahrensbearbeitung

Wie kann nun hier ein Qualitätssicherungssystem eingebaut werden, welches einerseits dem Chemiker Flexibili-

tät in der Chemie gestattet, andererseits aber zu einer genau definierten Qualität des Endproduktes führt? Die Lösung heisst: exakte *Verfahrensforschung, Verfahrensentwicklung und Pilotierung*. Eine Synthese, deren Reaktionsparameter nur aus dem Forschungslabor bekannt sind, darf niemals *tel quel* im Betrieb eingeführt werden. So selbstverständlich dies klingt, umso weniger selbstverständlich sind die Konsequenzen, die sich aus dieser Forderung in der Praxis ergeben. Ungenau ausgearbeitete Verfahren führen zu schwankender Qualität des Endproduktes und werden durch die Registrierung bei den Gesundheitsbehörden nicht selten zu einer schweren Hypothek für das betreffende Produkt.

Ein ausgereiftes Verfahren muss genau beschrieben und vom Chemiker Charge für Charge befolgt werden. Trotz dieser wichtigen qualitätssichernden Massnahme darf der Weiterentwicklung des Wissens und der Mehrung des technischen «Know-How's» kein Riegel geschoben werden. Neue Erkenntnisse der Chemie und der Verfahrenstechnologie sollen Eingang in die Produktion finden können. Dies ist unter Wahrung der Qualitätssicherung nur dann möglich, wenn der Verfahrensänderungsvorschlag aufs genaueste geprüft wird. Hierzu gehört die sorgfältige Bearbeitung im Betriebslabor, gegebenenfalls unter Hinzuziehung von Spezialisten der Verfahrensforschung. Bevor das abgeänderte Verfahren im Betriebsmassstab durchgeführt wird, muss ein Probeansatz im Labormassstab vom Kontrolllaboratorium analysiert und begutachtet werden, ob eventuell neue, bisher nicht bekannte Verunreinigungen oder Nebenprodukte vorliegen. In gewissen Fällen müssen die nach geändertem Verfahren hergestellten Wirksubstanzen einem vollständigen Stabilitätstest unterzogen werden und/oder dieser mit der pharmazeutischen Darreichungsform ausgeführt werden. Betriebsansätze müssen bis zum Vorliegen dieser Resultate in Quarantäne gehalten werden. Bevor das modifizierte Verfahren zur Einführung freigegeben wird, sind die erforderlichen Schritte für eine Umregistrierung abzuklären beziehungsweise in die Wege zu leiten.

Process Validation

Die *Verfahren* und die Richtlinien für die *Verfahrensänderungen* sind also wichtige Stationen zur Qualitätssicherung pharmazeutischer Wirkstoffe. Durch sie wird «Qualität» quasi im embryonalen Stadium vorgebildet und die Grundlage für eine spezifikationskonforme Ausführungsqualität gelegt.

Dies ist aber bei weitem nicht die einzige Möglichkeit, die Qualität der späteren Serienproduktion zu beeinflussen und gewissermassen «einzubauen». Die Chemie wird schliesslich nicht nur auf dem Papier gemacht, sondern in Reaktionskesseln, Destillationskolonnen, Vorlagen, Zentrifugen, Trockenapparaturen und vielem anderem mehr. Es geht darum, nicht irgend ein Gerät zu benutzen, sondern eben jenes, das dem gewünschten Zweck in idealer Weise dient. Dies, so kann man einwenden, sei schliesslich die Hauptaufgabe des Technologen und

allein durch die Erfordernisse der Chemie und der Ökonomie gewährleistet. Dieser Einwand stimmt nur teilweise. Nehmen wir das einfache Beispiel der Mischung zweier Chargen in einem Mischer. Die Anforderung lautet, diese beiden Chargen homogen miteinander zu vermischen, so dass die resultierende Menge Substanz als einheitliches Lot betrachtet werden kann. Die einfachen Fragen: «Nach welcher Mischzeit ist die Homogenität erreicht?» oder: «welchen Einfluss hat das Mischen auf das Korngrössenspektrum der betreffenden Substanz?» können nur in den seltensten Fällen beantwortet werden. Andererseits aber kennt ein Chemiker im Betrieb sehr genau die – nicht im Verfahren beschriebenen – Eigenheiten und Tricks seiner Apparatur, deren Befolgung letztlich die Qualität des Produktes entscheidend beeinflussen. Ich möchte mit dieser Gegenüberstellung auf den Begriff der «*Process Validation*» überleiten. Dieses Stichwort ist in den vergangenen Monaten vor allem in Kreisen der Hersteller pharmazeutischer Darreichungsformen diskutiert worden. Dort, nämlich bei der Formgebung der Arzneimittel, liegt die eigentliche Domäne dieses Begriffes. Gemeint ist die Auswahl, die Konstruktion, die Funktionsweise, die Sicherstellung der Produktionsparameter und die Zuverlässigkeit einer Apparatur mit dem Ziel, die darauf hergestellten Produkte in gleichbleibender Qualität zu erzeugen. Diese Methode der Qualitätssicherung hat sicherlich grosse Bedeutung bei der Herstellung von Darreichungsformen, wo man ja schliesslich nicht jede Tablette oder Ampulle auf ihre Individualqualität prüfen kann. Bei der Herstellung von Wirkstoffen jedoch besteht diese Problematik nicht, da das aus einem homogenen Lot gezogene Muster als repräsentativ für das gesamte Lot gilt und der analytischen Prüfung zugänglich ist, ohne damit die Menge der produzierten Substanz zu zerstören. Hier stossen wir auf einen Sachverhalt, der bei der Ausarbeitung der GMP-Regeln für die chemische Produktion von Wirkstoffen ausserordentliche Bedeutung hat. Es ist nicht vertretbar, die bestehenden GMP-Regeln für die Pharmaproduktion unverändert auf die Chemie anzuwenden. Wir sollten uns deshalb bemühen, eine der Chemie angepasste GMP-Richtlinie für die Herstellung pharmazeutischer Wirkstoffe zu erarbeiten.

In-Process-Kontrolle

Process-Validation im Chemiebetrieb kann in gewissen Fällen jedoch durchaus ein Mittel zur Qualitätssicherung sein; z. B. bei solchen Arbeitsgängen, bei denen ein irreversibler Qualitätsparameter in das Produkt eingebaut wird. In den überwiegenden Fällen können ungewollte Verfahrensabweichungen jedoch ebensogut durch geeignete *In-Process-Kontrollen* festgestellt werden. Die Wahrscheinlichkeit, eine Verfahrensabweichung im Chemiebetrieb durch eine Analyse eines Zwischen- oder Endproduktes nachweisen zu können, ist viel höher als bei der Herstellung einer Darreichungsform. Dort ist es nur durch genaueste und engmaschige Chargenproto-

kolle möglich, solche Abweichungen – wenn überhaupt – zu entdecken.

In-Process-Kontrolle als Mittel der Qualitätssicherung wird heute praktisch in jedem Unternehmen angewendet. Es stellt sich jedoch die Frage, welche Organisation innerhalb des Unternehmens damit betraut werden soll. Aus naheliegenden Gründen ist dies der verantwortliche Chemiker selbst, der solche Kontrollen sowieso zur Überwachung des Prozesses vornehmen muss. Dagegen ist auch nichts einzuwenden, sofern nicht die Ergebnisse der In-Process-Kontrollen als Basis zur Freigabe des entsprechenden Produktes dienen. Dann nämlich müssten sie von einem Verantwortlichen der Kontrollabteilung vorgenommen werden, da diese ja bekanntlich gemäss GMP von der Produktion unabhängig ist. Im Rahmen einer integrierten Qualitätskontrolle jedoch müssen für die Beurteilung der Qualität Betriebsdaten miteinbezogen werden. Es ist die Meinung, dass diese Daten im Betrieb unter Bedingungen zustande kommen sollen, welche die Qualitätskontrolle akzeptiert. Die Einflussnahme des Kontrolleurs auf die qualitätssichernden Massnahmen im Betrieb sollte sich auf Aktivitäten wie: Auswahl der Prüfmethode und -geräte, Umfang und Häufigkeit der Untersuchungen, Auswahl der Prüfkriterien sowie Dokumentation erstrecken. Somit können die entsprechenden ausführenden Tätigkeiten für die In-Process-Kontrollen an den Betrieb delegiert werden und deren Ergebnisse als freigaberelevant betrachtet werden. Dieses System der Qualitätssicherung durch In-Process-Kontrollen steht nicht im Widerspruch zu den GMP-Richtlinien und hat entschieden Vorzüge gegenüber dem hauptsächlich in angelsächsischen Ländern angewendeten Systemes des *Monitoring*.

Das Monitor-System beruht darauf, dass Mitarbeiter der Qualitätskontrolle die Vorgänge im Betrieb mitverfolgen, gewisse Arbeiten nachkontrollieren und da und dort In-Process-Kontrollen vornehmen. Unserer Ansicht nach widerspricht diese Methode den Prinzipien der Integrierten Qualitätskontrolle, da sie den Betrieb von der Verantwortung für die Qualität entlastet. Dies ist in einem Betrieb, der pharmazeutische Wirkstoffe herstellt, in besonderem Masse der Fall. Wenn wir also das System des Monitoring in den Betrieben durch die Kontrollorganisation ablehnen, so heisst dies nicht, dass es innerhalb eines Betriebes nicht doch da und dort angewendet werden kann. So ist es beispielsweise denkbar, dass ein Betrieb, welcher Mischoperationen vornimmt, die Einwaagen der zu mischenden Stoffe durch betriebseigenes Personal doppelt nachprüfen lässt. In diesem Beispiel ist wesentlich, dass diese Nachprüfungen der Einwaagemengen unabhängig voneinander erfolgen und schriftlich festgehalten werden.

Wir kommen damit zu der Frage, welcher Stellenwert den *Chargen-Protokollen* zur Qualitätssicherung bei der Herstellung pharmazeutischer Wirkstoffe zuzuordnen ist. Schon vorgängig wurde festgestellt, dass minutiöse Chargen-Protokolle bei der Fabrikation von Darrei-

chungsformen vonnöten sind, um eventuelle Verfahrensabweichungen feststellen zu können. In der chemischen Produktion ist dies, wie wir gesehen haben, bereits anhand der Analyse von Zwischen- und Endprodukten mit guter Genauigkeit feststellbar. Die Erfahrung bei der Freigabe chemischer Wirksubstanzen zeigt aber, dass auf genaue Aufzeichnungen des Verfahrensablaufes nicht verzichtet werden kann. Es liegt in der Natur chemischer Operationen, selbst bei präzisester Befolgung der Verfahrensvorschriften nicht mit absoluter Sicherheit reproduzierbar zu sein. So können Unterschiede in der Aktivität eines Katalysators, der Reaktivität einer Reaktionskomponente oder der Einfluss veränderten Luftdruckes, höherer Feuchtigkeit und Aussen-Temperatur kleine, aber mitunter ernstzunehmende Abweichungen der Qualität des Endproduktes bewirken. Ich erwähne hier den Fall eines Wirkstoffes, dessen Kristallisationsverhalten im Sommer ein anderes Korngrössenspektrum ergab als im Winter. Obwohl die Unterschiede gemäss Spezifikationen noch tolerierbar waren, ergaben sich Probleme bei der Weiterverarbeitung dieser Substanz. Dieser Fall steht nicht allein da. Es gibt Beispiele, wo eine unerwartete Änderung der Kristallmodifikation zu Schwierigkeiten bei der Bioverfügbarkeit des betreffenden Wirkstoffes führte. Durch die Führung eines exakten Ansatz-Protokolls lassen sich solche Dinge zwar nicht vermeiden – zumal Beispiele der genannten Art eher zu den Seltenheiten gehören – doch kann das Studium der sog. «Batch History» wertvolle Aufschlüsse und Hinweise ergeben. Mit ihrer Hilfe kann die Freigabestelle der Kontrollabteilung Entscheide über die gezielte Verwendung eines Ansatzes treffen, die allein auf Grund der Spezifikationskonformität nicht möglich wären.

Die Musterprüfung

Einen technisch gegebenen Schwerpunkt der Qualitätssicherung von pharmazeutischen Wirkstoffen stellt die eigentliche *Musterprüfung* bei Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukten dar. Da die Homogenität der Chargen und damit die Repräsentativität von Mustern relativ leicht erreichbar ist, ermöglichen chemische Analysen der genannten Produkte eine Qualitätsbewertung mit grosser Zuverlässigkeit. Man könnte an dieser Stelle die Frage zur Diskussion stellen, auf welcher Stufe der Ausgangsstoffe die Prüfung zur Sicherung der Endqualität nun eigentlich zu beginnen hätte. Dies hängt allerdings mit der grundsätzlichen Frage nach dem Geltungsbereich der GMP-Regeln für die Herstellung von Wirkstoffen zusammen, deren Diskussion den Rahmen dieser Betrachtung sprengen würde. In der Regel werden in der pharmazeutischen Industrie sämtliche chemischen Rohstoffe einer Eingangsprüfung unterzogen; mit Ausnahme vielleicht gewisser ab Pipeline bezogener Gase oder einzelnen, hochtoxischen und schwer handhabbaren Chemikalien. Selbst für diese existieren aber verbraucher-spezifische Tests, die der Betrieb selbst vor Einsatz der betreffenden Stoffe durchführt.

Aus der Sicht der Qualitätssicherung ist es aber nicht einerlei, ob an einen zugekauften Synthesebaustein dieselben Qualitätsanforderungen gestellt werden wie an die Schwefelsäure, die zwar im gleichen Reaktionsschritt verwendet, aber nicht ins Molekül eingebaut wird. Für die Schwefelsäure genügen zweifelsohne einige wenige Kriterien zur Beurteilung ihrer Qualität. Niemand wird nach der Provenienz des Schwefels fragen und sich Gedanken darüber machen, ob dieser wohl im Bergwerk GMP-konform abgebaut wurde. Anders verhält es sich bei unserem zugekauften Molekülteil, welches wir in unser Endprodukt einbauen wollen. Zunächst müssen detaillierte Spezifikationen ausgearbeitet werden, die eine kritische analytische Prüfung der Ware erforderlich machen. Damit lässt sich in der Mehrzahl der Fälle die Qualität eines zugekauften Schlüsselproduktes hinreichend sichern. Darüber hinaus aber gibt es viele Beispiele, wo das Qualitätssicherungssystem für zugekaufte Rohstoffe bis zum Lieferanten derselben ausgedehnt werden muss. Nicht nur sollen die Spezifikationen diesem detailliert zur Kenntnis gebracht werden, sondern auch muss dieser im fachlichen Gespräch darüber informiert werden, welche Parameter des fraglichen Produktes für dessen Weiterverarbeitung von Bedeutung sind.

Dies wiederum bedingt ein Qualitätssicherungssystem seitens des Lieferanten, dessen Ziele mit jenen des Weiterverarbeiters übereinstimmen.

Ich möchte hier dem Wunsche Ausdruck geben, dass die Zusammenarbeit zwischen Lieferfirmen und Weiterverarbeitern sich in der Zukunft dahingehend entwickeln möge, eine lückenlose und zuverlässige Qualitätssicherung des gesamten Herstellungsprozesses zu gewährleisten. Ein Hand-in-Hand-Arbeiten zwischen Lieferant und Abnehmer ermöglicht schliesslich auch eine Verbesserung der Ökonomie der Produktion, da damit weitgehend auf umfangreiche und kostspielige analytische Prüfungen der zugekauften Produkte verzichtet werden kann; ganz zu schweigen von Zeitverlusten und Rückweisungen, die sich durch gegenseitige Absprachen über die Bedarfsqualität vermeiden lassen.

Die analytische Prüfung von *Zwischen- und Endprodukten* stellt den klassischen Schwerpunkt der Qualitätssicherung dar. Bei der Herstellung pharmazeutischer Wirkstoffe wird die Analytik der Zwischenprodukte als eigentliche In-Process-Kontrolle betrieben. Als qualitätssichernde Massnahme ist sie unumgänglich, weil alle Folgeschritte durch ein mangelndes Zwischenprodukt negativ beeinflusst werden. In der Praxis werden die Zwischenprodukte in der Regel vom Betrieb selbst analysiert, wobei die dabei erhobenen Daten der Kontrollorganisation vollumfänglich zur Verfügung gestellt werden.

Schliesslich ist noch die Endkontrolle der Wirkstoffe zu erwähnen, die von der Kontrollabteilung des Unternehmens durchgeführt wird. Obwohl sie im Rahmen einer integrierten Qualitätskontrolle nicht mehr das alleinige Mittel zur Überwachung der Qualität der Produkte

darstellt, wäre es falsch, ihr etwa eine untergeordnete Stellung zuzuordnen. Im Gegenteil, die Endkontrolle dient zur Feststellung der Übereinstimmung der Ausführungsqualität mit der Entwurfsqualität und erbringt damit den Beweis, dass alle Qualitätssicherungsmaßnahmen im vorgesehenen Sinne funktioniert haben. Im idealsten Falle müssen bei der Endkontrolle überhaupt keine Beanstandungen oder Rückweisungen mehr erfolgen; die Ware wird durch diese Prüfung mit dem Qualitätssiegel versehen.

Stabilität

Mit der Durchführung der Endkontrolle eines pharmazeutischen Wirkstoffes ist dessen Herstellungsprozess abgeschlossen. Nach der Ablieferung des Produktes an das Lager und nach erfolgter Freigabe durch die Qualitätskontrolle ist der Wirkstoff zur Weiterverarbeitung frei verfügbar. Organische Verbindungen sind aber bekanntlich häufig recht instabile Körper, deren Qualität und damit auch ihre Wirksamkeit einem raschen Zerfall ausgesetzt sind. Es muss also auch bei der Lagerung dafür gesorgt werden, dass die im Endprodukt, nämlich der Darreichungsform, geforderte Qualität in vollem Umfang gesichert bleibt. Zur Ermittlung der geeigneten Lagerbedingungen wie Temperatur, Verpackung und zulässiger Lagerzeit führt man sogenannte Stabilitätstests mit dem Wirkstoff durch. Während sich die zu wählende Lagertemperatur und die Verpackung aus technischen Gründen nur in relativ engen Grenzen bewegen kann, ist man bei der Wahl der zulässigen Lagerzeit eher flexibel. Stabile Wirkstoffe können unbedenklich über mehrere Jahre gelagert werden; instabile jedoch müssen in Extremfällen schon nach Monaten weiterverarbeitet werden oder im ungünstigsten Falle einer Umarbeitung, d. h. einer Umkristallisation oder ähnlichem, zugeführt werden. Die Lagerzeitbeschränkung als qualitätssichernde Massnahme hat somit retrospektiv auf die Herstellung des Wirkstoffes eine wichtige Konsequenz: Der Hersteller, d. h. der Betrieb, ist gezwungen, die pro rata temporis vom Verkauf angeforderte Menge Wirkstoff nicht auf einmal herzustellen, sondern muss dies aus Stabilitätsgründen in mehreren, eher unwirtschaftlichen Teilschritten tun.

Qualitätssicherung als kybernetischer Regelkreis

Damit kommen wir zur wohl wichtigsten Funktion der Qualitätssicherung: ihrer Rolle als *Regelkreis* zur Gewährleistung einer wirtschaftlichen Produktion von Qualitätsarzneimitteln. In den vorhergegangenen Ausführungen wurde dargelegt, wie die im Produkt verwirklichte Qualität in eine für deren Beurteilung verwendbare *Information* zur Feststellung der Übereinstimmung von Soll- und Ist-Qualität überführt werden kann. Die aus jedem Qualitätssicherungssystem erhaltene Information kann aber auch im Sinne eines Rückkoppelungsmechanismus als *Korrekturgrösse* zur Behebung eventueller Produktionsfehler verwendet werden. In modernen che-

mischen Grossanlagen werden Regelkreise in zunehmendem Masse zur Prozesssteuerung eingesetzt. Aus der Sicht der Qualitätssicherung handelt es sich dabei um In-Prozess-Kontrollen, deren infinitesimale Abweichung vom Soll-Wert mit einer automatischen Korrektur gekoppelt ist.

Ein System, bei welchem die Beziehungen zwischen den Elementen in einem Austausch von Informationen bestehen und wo ein geschlossener Wirkungskreislauf vorhanden ist, bezeichnet man als einen kybernetischen Regelkreis. Überträgt man diese Vorstellung von einem rein technischen Vorgang, etwa einer pH-Regelung, auf die Funktion des Einkaufs chemischer Rohstoffe im Hinblick auf die Qualitätssicherung, so stellt die Qualitätsplanung den Regler dar, der dem Regelobjekt «Einkauf» die Soll-Grösse in Form der Spezifikationen vorgibt. Der Einkauf wiederum wirkt seinerseits als Regler auf den Lieferanten als Regelobjekt ein. Wenn wir diese Überlegungen auf alle besprochenen Qualitätssicherungssysteme anwenden, so stellen wir fest, dass die gegenseitige Information das zentrale Erfordernis der Qualitätssicherung ist. Da eine Information nur dann ihren Zweck erfüllen kann, wenn sie ausgetauscht wird, muss eine wirkungsvolle Qualitätssicherung als ein geordnetes *Kommunikationssystem* aufgebaut werden. Die gegenseitigen Beziehungen des Systems dürfen sich jedoch nicht auf Aktivitäten innerhalb gewisser organisatorischer Bereiche im Unternehmen beschränken, beispielsweise auf die Produktion, den Einkauf und die Qualitätskon-



Paul B. Fischer

Ausbildung:

Chemie-Studium an der Eidg. Techn. Hochschule Zürich (Diplom 1965). Promotion (1968) am Techn.-Chem. Institut der ETH (Prof. Dr. H. Zollinger). Tätigkeit an der University of California, Santa Cruz, Calif. (USA).

Berufliche Laufbahn:

1970 Forschungschemiker in der Verfahrensforschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche AG in Basel. 1971/72 Auslandsaufenthalt (Roche Products, Welwyn GB). 1974 Übertritt in die Kontrollabteilung des Unternehmens in Basel, 1976 Leiter der Qualitätssicherungsabteilung.

trolle, es müssen vielmehr Kontakte zum Gesamtunternehmen und dessen Umwelt geschaffen werden. Das gesamte System kann infolge seiner strukturell gegebenen Komplexität aber nur dann funktionieren, wenn die einzelnen Glieder sowohl im menschlichen wie im technischen Bereich sich auf ein einziges Ziel ausrichten, nämlich «Qualität gemeinsam zu erzeugen».

Der Amerikaner drückt dies kurz und bündig mit dem Satz aus:

«Quality is everybody's job».

Korrespondenzadresse:

Dr. Paul B. Fischer, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG,
CH-4002 Basel

Qualitätssicherung aus der Sicht des Betriebes

B. Fischer

Schweiz. Sprengstoff-Fabrik AG, CH-5605 Dottikon

Abstract

The article describes aspects of quality assurance from the angle of a production manager of a middle-sized chemical company manufacturing organic intermediates. It throws light on the correlation of tasks and problems which production is faced with under ever changing circumstances, and what measures have to be taken to ensure and secure quality conformity. The conclusion is a comparison between desired and actual facts making it clear that quality cannot just be prescribed and regulated; quality is – above all – the fruit of human skill and work.

Wenn ich mit meinen kurzen Ausführungen ein gewisses Verständnis für die mit Sicherheitsfragen, Terminproblemen und Qualitätsvorschriften geplagten Produktionsleiter wecken kann, dann habe ich mein Ziel erreicht. Meine Ausführungen stützen sich zum Teil auch auf einen Artikel über Qualitätssicherung, der kürzlich in der BBC-Hauszeitung 5/81 erschienen ist.

Vor der Industrialisierung noch mit Hungersnot, Arbeitslosigkeit und Armut kämpfend, hat es die Schweiz inzwischen fertiggebracht, unter die reichsten Länder der Erde aufzurücken. Dies ist doch recht erstaunlich, wenn man die geographischen und geologischen Gegebenheiten berücksichtigt. Unser Binnenland verfügt über keine nennenswerten eigenen Bodenschätze, und die knappe, in den Voralpen zudem noch ertragsarme landwirtschaftlich nutzbare Bodenfläche reicht auch heute nicht für eine genügende, eigenständige Landesversorgung aus. Die fehlenden Rohstoffe und Nahrungsmittel müssen daher im Ausland eingekauft werden. Der Mehrwert unserer Produkte, die aufgrund von findigen Gedanken und geschickten, fleissigen Händen gefertigt werden, macht den Einkauf möglich. Mit der Wertschöpfung unserer Produkte können wir die Standortnachteile ausgleichen. Unsere Produkte lassen sich aber nur dann ausserhalb der Landesgrenzen verkaufen, wenn wir hinsichtlich Preis, Qualität und Lieferkapazität konkurrenzfähig bleiben. Unser Armbrustzeichen und das «made in Switzerland» sollen für gute Schweizer Qualität bürgen, unser Plus im Kampf um internationale Marktanteile.

Qualität ist aber kein stehender Begriff, Qualität muss

laufend hergestellt, weiterentwickelt und den gegebenen Umständen entsprechend verbessert werden. Qualität ist auch kein schweizerisches Privileg, die wachsenden, rührigen, fernöstlichen Industrienationen rütteln uns förmlich auf allen Gebieten industrieller Tätigkeit zum aktiven Handeln auf, wollen wir nicht noch mehr Terrain preisgeben. Die Qualität unserer Produkte muss daher sichergestellt sein, wenn wir sie in die Verkaufsstrategie einbauen wollen.

Wer jederzeit die Kapazität hat, Qualität termingerecht liefern zu können, wird erfahrungsgemäss als zuverlässiger Geschäftspartner betrachtet. Darauf lässt sich bauen. Gute, mehrjährige Geschäftsverbindungen lassen sich jedenfalls nur auf dem gegenseitigen Vertrauen aufbauen. Vertrauen aber kann mit der persönlichen Erfahrung gleichgesetzt werden, sich auf jemanden oder auf etwas verlassen zu können.

Wenn unsere Kunden also wissen, dass sie die benötigten Zwischenprodukte rechtzeitig in der richtigen Qualität erhalten, dann braucht es meistens keine weiteren Verkaufsargumente mehr, dann spielt innerhalb eines vernünftigen Rahmens sogar die Preisfrage eine sekundäre Rolle. Ein zuverlässiges zweites Bein in Form eines weiteren, loyalen Produzenten lässt man sich auch heute noch etwas kosten.

Unsere Vorfahren konnten der allgemeinen Not oft nur durch Auswandern in wirtschaftlich freundlichere Länder begegnen, wir dagegen können heute durch Hochhalten der Arbeitsqualität und der Arbeitsmoral die örtlichen Standortnachteile kompensieren. Das Schaffen von Qualität ist eng mit der Bereitschaft jedes einzelnen Mitarbeiters verbunden, seinen Teil der Qualitätsverantwortung zu übernehmen. Dazu braucht es die Einsicht *aller*, Qualität erzeugen zu wollen.

Die Qualität kann wohl auf dem Papier durch Weisungen, Richtlinien und Vorschriften festgelegt werden, erreicht wird sie jedoch durch die qualitätsbewusste Tat während der Fertigung. Ein geflügeltes Wort sagt dies noch viel deutlicher aus: die Qualität kann nicht erst bei der Endkontrolle ins Produkt «hineingeprüft» werden. Sie muss vielmehr – flankiert durch Massnahmen einer

geregelten Qualitätssicherung – während der Herstellung im eigentlichen Sinne des Wortes «erarbeitet» werden.

Wie präsentiert sich nun die Qualitätssicherung in der Praxis?

Die chargenweise Fabrikation von organischen Zwischenprodukten in einer mittleren Produktionsgrösse von ca. 10–100 Jahrestonnen setzt natürlicherweise andere Massstäbe an Einrichtungen, Personal und Überwachungsinstrumente als die Herstellung von Grossprodukten in speziell dazu erstellten Mono-Anlagen oder mittels extra ausgelegten kontinuierlich arbeitender Prozesse. Wir wollen als Basis für unsere Betrachtungen die sowohl bei kleinen wie bei grossen Firmen weitverbreitete Mehrzweck-Anlage nehmen. Im Unterschied zur Mono-Anlage werden in vielseitig verwendbaren Reaktionsapparaten je nach Marktlage, Bedürfnis und Nachfrage verschiedene Produkte hergestellt. Wir beobachten also einen mehr oder weniger raschen Produktewechsel. Da die Apparate verschiedene Reaktionsmöglichkeiten zulassen, wird ihre Universalität wenn immer möglich ausgenützt, denn stillstehende Produktionsmaschinen sind auch in der chemischen Industrie unrentabel.

Firmen mit kleineren Produktionsvolumen, welche die von den Grossen offengelassenen Marktlücken wahrnehmen wollen, sollten konsequenterweise auch kleinere Reaktionsapparate einsetzen. Da jedoch mit kleineren Apparaten weniger wirtschaftlich fabriziert werden kann, bleibt letzten Endes doch nichts anderes übrig, als mit grösseren Rührwerken sich mit einem entsprechend rascheren Wechsel von Produkt zu Produkt den Marktbedürfnissen anzupassen.

Damit haben wir die Problematik, mit welcher Betriebsleiter und Betriebsangestellte der mittleren chemischen Industrie täglich konfrontiert werden, abgesteckt. Die sichere, umweltfreundliche termingerechte Erzeugung von organischen Zwischenprodukten in der geforderten Qualität und der bestellten Menge kann nur durch seriöses, verantwortungsbewusstes Handeln aller in der Produktion beschäftigten Mitarbeiter sichergestellt werden.

Wenn wir von Unterschieden zwischen Gross- und Kleinmengenproduktion gesprochen haben, dann müssen wir klar festhalten, dass es keine Unterschiede in der Herstellung der Qualität geben darf. Von der Spezifikation abweichende Qualitäten führen zu Mehrarbeit infolge von zusätzlichen Umarbeitungen, Terminverzögerungen, Produktverlusten, Preiskonzessionen und in jedem Fall zu administrativen Umtrieben. Unzufriedene Kunden bedeuten Imageverlust, und Mehraufwand verkleinert die Gewinnmarge. Oft führt nur eine kleine Unaufmerksamkeit zu Normabweichungen; Unaufmerksamkeit und Gleichgültigkeit lassen sich aber mit Arbeitsmoral nicht vereinbaren. Zugeständnisse an die festgelegten Standards bezüglich Sicherheit, Umweltschutz und Qualität gibt es nicht. Das ist allerdings leicht gesagt, nicht so leicht ist die Durchführbarkeit in der Praxis. Jeder Betriebsleiter weiss ein Lied über die sich

ständig verändernden Randbedingungen zu singen. Nur das Ziel seiner Produktion bleibt immer dasselbe: zur richtigen Zeit die richtige Menge in der richtigen Qualität abliefern.

Personalfragen richten sich nicht nach diesem Ziel, apparative Zustände führen diesbezüglich ein Eigenleben, Ausgangsstoffe und Hilfschemikalien sind oft von unterschiedlicher Beschaffenheit, der Betriebsleiter hat sich in den meisten Fällen aus Termingründen damit abzufinden, sich aus Prioritätsgründen nach der Decke zu strecken. Und doch gibt es keine Abstriche an beschlossenen Normen bezüglich Sicherheit, Umweltschutz und Qualität. So kann nicht geleugnet werden, dass es eine dauernde Gratwanderung zwischen festgelegten Reaktionsabläufen und Vorschriften einerseits und dem Freiraum jedes einzelnen andererseits gibt. Qualität wird von handelnden Menschen erzeugt und gesteuert. Die Totalkontrolle ist nur in Ausnahmefällen richtig und möglich. Da kommt dem Betriebsleiter sein Führungstalent zugute. Er muss organisieren, motivieren und sich durchsetzen, um das vorgegebene Ziel trotz wechselnder Umstände erreichen zu können.

Obschon heute eine grosse Anzahl von Kursen und Lehrgängen zur Ausbildung in Qualitätstechnik angeboten werden, kann das eigentliche Handwerk des Chemie-Betriebsleiters auch in dieser Hinsicht nur durch die Erfahrung erworben werden. Wohl gibt es allgemeingültige Verhaltensregeln für Betriebsleiter, zur Meisterung der täglichen Aufgaben und Probleme bleibt er aber auf sich selbst gestellt.

Es ist nun mal so, beim kampagneweisen Produzieren von organischen Zwischenprodukten können die Eduktzulieferungen voneinander abweichende Eigenschaften aufweisen. Selbstverständlich gibt es eine Eingangskontrolle, die schlechte, qualitativ ungenügende Ausgangsstoffe zurückweist; wir wissen aber auch, dass nur geringfügige Unterschiede zu Produktionsstörungen und damit oft auch zu Qualitätseinbussen führen können. Denken Sie nur an Phasentrennungen während der Aufarbeitung von Reaktionsmischungen. Wenn die organische und die wässrige Schicht nicht scheiden wollen, verliert die Equipe Zeit, hat Mehrarbeit, und die Qualität und die Produktmenge erleiden möglicherweise Einbussen. Die Phasentrenngeschwindigkeit wird in der Praxis oft durch unscheinbare Zusätze beeinflusst. Die Gewissheit, dass «es nicht gegangen ist», folgt ja meist erst nachher. Aus triftigen Gründen sind erfahrene Mitarbeiter, welche die Tücken einer Reaktion aus früheren Kampagnen kennen würden, bei der neuen, bevorstehenden Fabrikation nicht verfügbar, da spielen Krankheit, Militärdienst, Ferien, Personalfuktuation usw. mit, seit der letzten Produktion sind möglicherweise Veränderungen an der Apparatur vorgenommen worden, um einen in der Zwischenzeit auf anderem Wege hergestellten Stoff besser fabrizieren zu können, vielleicht haben sich mittlerweile schärfere oder zusätzliche analytische Bestimmungen aufgedrängt; wie dem auch immer sei, anhand dieser

Beispiele versuche ich Ihnen zu zeigen, wie sich die Voraussetzungen für die Qualitätsproduktion von Mal zu Mal verändern können und mit welchen Aufgaben und Sorgen sich insbesondere der Hersteller verschiedener Produkte, dem wenige Anlagen zur Verfügung stehen, auseinandersetzen hat. Wenn ich an dieser Stelle von Sorgen rede, dann meine ich das nicht im resignierenden Sinne, sondern als Teil der positiv zu wertenden Führungsaufgabe. Das Produzieren von Qualität, das Erreichen der geforderten Produkteigenschaften und die Genugtuung darüber, das Ziel gemeinsam unter erschwerten Umständen einmal mehr erreicht zu haben, gehören mit zu den Erfolgserlebnissen in dieser Tätigkeit, zu den schönen Aspekten der Betriebsleiterfunktion, aber auch zur verantwortungsvollen Mitarbeit der Betriebsangestellten. Ist die Forderung nach verantwortungsbewusstem Handeln am Arbeitsplatz nicht auch ein Beitrag zur so oft gehörten Humanisierung der Arbeitswelt?

Welche Mittel kann nun der vorgestellte Betriebsleiter anwenden, um die Qualitätssicherung unter den skizzierten Umständen durchzusetzen?

Dem Bulletin 5/1980 der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Qualitätsförderung entnehme ich eine neue Definition der Qualitätssicherung:

Qualitätssicherung ist ein integriertes Führungssystem, welches sicherstellt, dass die vertraglichen und gesetzlichen Verpflichtungen des Unternehmens gegenüber dem Endverbraucher und der Gesellschaft erfüllt werden.

Qualitätssicherung ist danach einer guten Geschäftsführung gleichzusetzen. Qualitätssicherung wird somit zu einer Managementaufgabe, und dies nicht nur in der obersten Geschäftsleitung. Mit der Bekanntgabe des Geschäftszieles, Qualität unter allen Umständen liefern zu wollen, ist es nicht getan. Mit den Führungsmitteln auf der Betriebsebene muss in die Tat umgesetzt werden, was vom Markt her schlechthin diktiert wird. Das Führungssystem muss daher die Wirkung haben, die Produktqualität so abzusichern, dass sie den Vorstellungen des Endverbrauchers, der Gesellschaft und des Gesetzgebers entspricht.

Was heisst das für unseren Betriebsleiter, was bedeutet das für die Betriebsangestellten?

Mit klar formulierten Beschreibungen von Aufgaben und Verantwortlichkeiten wird der Mitarbeiter informiert, was er an seinem Arbeitsplatz zu tun hat und was man von ihm erwartet.

Produktionsvorschriften müssen vor allem so abgefasst sein, dass sie gelesen und verstanden werden können. Es gehört zur Organisation des Produktionsablaufes, Kontrollen einzubauen, die anhand des «Soll-Ist-Vergleiches» auf Unregelmässigkeiten frühzeitig hinweisen. Normalerweise sind diese «Inprocess-Kontrollen» bereits auf den Betriebsvorschriften vorgesehen, sie können sich aber auch bei der laufenden Fabrikation als zusätzliche Massnahmen noch aufdrängen. Das Festhalten von Erfahrungen und Erkenntnissen aus laufenden und abge-

schlossenen Kampagnen ist von entscheidender Bedeutung im Hinblick auf die spätere Wiederholung derselben Fabrikation. Die bestehende Betriebsvorschrift muss dementsprechend ergänzt, abgeändert und die überholte an allen Orten ausser Kraft gesetzt werden. Eine gute Betriebsvorschrift hilft die erwähnten Folgen des Personalwechsels zu mildern. Die gute Betriebsvorschrift muss auf die Tücken hinweisen, die zur Erreichung einer hohen Verfahrenssicherheit und der richtigen Qualität zu beachten sind. Mit einer solchen Vorschrift kann man auch eher die Fabrikation im Schichtbetrieb einplanen oder in einem anderen Betrieb arbeiten, welcher weniger ausgelastet ist. Eine gute Betriebsvorschrift ist dann ausgereift, wenn auch unerfahrene Mitarbeiter auf Anhieb die geforderte Qualität sicher herstellen können.

Mit klar formulierten Anweisungen zur Durchführung von qualitätssichernden Kontrollen will man erreichen, dass der Produktionsablauf jederzeit beherrscht vor sich geht.

Das Personal muss entsprechend informiert und geschult werden. Analytische «Inprocess-Kontrollen», welche im unterstellten Betriebslabor durchgeführt werden, müssen mit der zentralen Analytik abgesprochen sein, damit sich keine Interpretationsfehler einschleichen können. Gerade bei Gehaltsbestimmungen mittels Gaschromatographie lässt man sich gerne von hohen Werten täuschen, weil man sich zuwenig Rechenschaft über den Verbleib von Nebenprodukten auf der Säule gibt. Der Analytiker hat mehr Erfahrung und muss beratend und korrigierend eingreifen.

Nicht die beste, sondern die richtige Qualität.

Auf unnötig hohe Qualitätsanforderungen ist aus Wirtschaftlichkeitsgründen zu verzichten.

Ich habe vorgängig bewusst von der richtigen Qualität gesprochen, nicht von der besten. Die herzustellende Qualität muss schon in der Planungsphase, d. h. also bei der Ausarbeitung des Laborverfahrens und der Pilotierung mit dem Kunden, abgesprochen und mittels Referenz- und Gegenmustern festgelegt sein. Denn nicht nur Fehlchargen verursachen Mehrkosten, auch das Herstellen von unnötig guter Qualität wirkt preistreibend auf die Herstellkosten. Hier stossen wir auf eine weitere Randbedingung bei der Fabrikation von Qualitätsprodukten: Betriebsleiter und Mitarbeiter müssen dazu Sorge tragen, dass die vom Kunden gewünschte Qualität hergestellt wird, keine schlechtere, aber auch keine aufwendigere! Aus Wirtschaftlichkeitsgründen wird gerade bei organischen Zwischenprodukten oft auch eine definierte Rohware verlangt.

Fehlchargen lassen sich in diesem Fall nicht einfach umkristallisieren oder destillieren, das ergäbe dann wieder zu gute Ware. Zu erwähnen wäre noch die Tatsache, dass ein bestimmtes Produkt von verschiedenen Kunden in verschiedenen Qualitäten abgenommen wird; dass ein interner Verbrauch z. B. eine feuchte Qualität zulässt, der Verkauf aber trockene Ware verlangt. Es gibt also in

gewissen Fällen so etwas wie eine Massschneiderei in der Herstellung von organischen Zwischenprodukten.

Zur Organisationsaufgabe eines qualitätsbewussten Betriebes gehört im weiteren die Eingangskontrolle seiner Edukte und Hilfschemikalien. Die Identität und die Konzentration bzw. der Gehalt seiner Rohstoffe müssen sichergestellt sein. Fehler an dieser Stelle können nicht nur Auswirkungen auf die Produktequalität haben, sondern stellen auch die Betriebssicherheit in Frage.

In unserer Firma ist deshalb die Kontrolle der eingehenden Chemikalien Sache des betreffenden Betriebsleiters. Ihm steht zu diesem Zweck das eigene Betriebslabor zur Verfügung. Er trägt die Eigenverantwortung für qualitativ ungenügende Edukte und Hilfsstoffe.

Bei fabrikinterner Weitergabe von Zwischenprodukten oder der Abgabe von regenerierten Lösungsmitteln ist zwar der abgebende Betrieb für die Qualitätssicherung zuständig, doch der übernehmende Betrieb muss Identität und Gehalt der erhaltenen Ware überprüfen.

Zur Aufgabe eines Betriebsleiters gehört sodann die Motivation zur Förderung des Qualitätsbewusstseins seiner Mitarbeiter. Ich betrachte die Information als herausragende Führungsaufgabe. Die laufende sach- und stellungsbezogene Information der Mitarbeiter über ihre Aufgaben innerhalb der Qualitätssicherung ist für verantwortungsbewusstes Handeln Voraussetzung. Der Mitarbeiter muss wissen, was es für Konsequenzen in Bezug auf Qualität und Sicherheit haben kann, wenn er seinen Teil der ihm übertragenen Arbeit nicht verantwortungsbewusst wahrnimmt.

Handlungsweise und Verantwortung sind mit Kompetenzen und Befugnissen verknüpft. Innerhalb seines Arbeitsbereiches verfügt jeder Mitarbeiter über einen mehr oder weniger grossen Spielraum in seiner Handlungsweise. In bescheidenem Umfang verfügt jedermann über Kompetenzen während seiner Arbeit. So entscheidet er am Rührkessel über zusätzliche Kühlleistung, wenn der Temperaturschreiber über den Sollwert steigt. Er kann aber für die Handlungsverantwortung nur dann zur Rechenschaft gezogen werden, wenn er über die nötige Kompetenz zur Erledigung seiner Arbeit verfügt. Die Mitarbeiter müssen dazu motiviert werden, beobachtete Details zu rapportieren und auf dem Fabrikationsprotokoll festzuhalten. Nur so können Erfahrungen im Hinblick auf die ständige Verfeinerung der Betriebsvorschriften genutzt werden. Auch da soll der Mitarbeiter wissen, dass es um Qualität und Sicherheit geht.

Mit der Protokollierung des Reaktionsablaufes will man nachweisen können, dass alle Qualitätssicherungsanforderungen erfüllt werden.

Neuen Mitarbeitern muss erklärt werden, weshalb mit Blick auf die Haftung jede einzelne Produktionscharge von A bis Z sauber protokolliert werden muss. Bewährten Mitarbeitern muss die zur Routine gewordene Auflistung der gesammelten Tätigkeiten und von «Soll-Ist-Werten» von Zeit zu Zeit in Erinnerung gerufen werden, weil nur mit korrekt und vollständig ausgefüllten Char-

genblättern allfällige Klagen erfolgreich abgewendet werden können.

Womit arbeitet die Qualitätssicherung?

Mit Stichproben, Dienstaufsicht und Endkontrolle will man die Wirksamkeit der Qualitätssicherungsmaßnahmen überprüfen.

Der Betriebsleiter entscheidet in unserem Fall nicht nur über die Qualität der zu verarbeitenden Ausgangsmaterialien, er trägt auch die Verantwortung für die Endkontrolle seiner Produkte gegenüber der Geschäftsleitung. Die Mittel zur Durchführung dieser Kontrollen stehen ihm ebenfalls im eigenen Betriebslabor zur Verfügung. Gemäss klar festgelegten Standards befindet der Betriebsleiter anhand des «Soll-Ist-Vergleiches» über die Freigabe seiner Zwischenprodukte.

Die zentrale Analytik ist ein von den Betrieben unabhängiges Organ der Geschäftsleitung. Sie erarbeitet die festgelegten Standards und Spezifikationen in Zusammenarbeit mit den Abteilungen Verkauf und Produktion, entwickelt spezifische Analysenmethoden für sich und die Betriebslabors, hilft den Betriebslabors bei den Bestimmungen, wenn deren instrumentelle Mittel nicht ausreichen, und nimmt auf Anordnung der Geschäftsleitung Stichproben bei den Verkaufsanalysen der Betriebslaboratorien vor.

Lassen Sie mich zum Schluss noch ein paar Worte zur schwierigen Führungsaufgabe «Sich-durchsetzen-zu-Müssen» sagen. Planung, Vorbereitung, Organisation und Motivation sind für die Qualitätssicherung gut und nötig. Letztlich kommt es aber darauf an, dass die Qualität hergestellt wird. Dazu müssen Anweisungen erteilt, Kontrollen durchgeführt und wenn nötig Korrekturen eingeleitet werden. Dieser Führungsrhythmus wieder-



B. Fischer

geb. 1939, studierte an der ETH Zürich und beendete seine Ausbildung mit dem Diplom als Ing.-Chemiker und dem Dr. sc. techn. Anschliessend folgte eine 6jährige Tätigkeit in der chemischen Entwicklungsabteilung der Firma Siegfried AG in Zofingen. 1975 übernahm B. Fischer die Leitung der Forschungslaboratorien bei der Schweiz. Sprengstoff-Fabrik AG in Dottikon.

holt sich fortlaufend. Wenn alles gut läuft, ist die Leitung eines Betriebes auch hinsichtlich Qualitätsproduktion kein Problem. Wenn aber die angetönten Randprobleme auftauchen, dann braucht es die bestimmte, starke Hand der Führung, die gesteckten Ziele auch unter erschwerten Umständen bestmöglich zu erreichen, nach dem Motto: «Nicht nur reden, erklären, entschuldigen oder gar beschönigen, sondern fordern, verlangen und durchsetzen.»

Dass dazu stimulierende Vorleistungen geboten werden müssen, ist klar: Informationen, Weisungen und Vor-

schriften zur Qualitätssicherung müssen vom Mitarbeiter verstanden werden.

Information und Ausbildung sind Bestandteile einer erfolgreichen Qualitätssicherungsorganisation. Eine systematische Kontrolle, ob Weisungen befolgt werden, soll aufzeigen, dass man nicht nur von Qualitätssicherung redet, sondern sie auch durchzusetzen gewillt ist.

Korrespondenzadresse:
Dr. B. Fischer, Schweiz. Sprengstoff-Fabrik AG,
CH-5605 Dottikon

Qualitätssicherung und Anlageninstandhaltung

A. Mützenberg

Ciba-Geigy Werke Kaisten AG, CH-4336 Kaisten

Abstract

The two different fields have more in common than it may look at first. The author introduces in short the two Swiss institutions for the promotion of quality (SAQ) and the maintenance association (SVI) and their aims. On the base of the new Swiss standards on maintenance, the relation between the two fields is shown. The approximate duration of the anticipated useful life of a product must be known in order to choose the proper quality-standard for design and construction, as well as for planning and executing the maintenance measures to be taken. In the interest of economy, quality as well as maintenance seek to extend the useful life of a product (physical asset).

1. Vorbemerkungen

Das Thema «Qualitätssicherung und Anlageinstandhaltung» vollständig in das Tagungsthema «Qualitätssicherung und Produkthaftpflicht» zu integrieren hätte vorausgesetzt, dass schon sehr viel über das Fachgebiet der Instandhaltung bekannt ist. Ich gestatte mir deshalb, über Qualitätssicherung und Anlageinstandhaltung allgemeiner einzugehen und muss es Ihnen überlassen, Ihre eigenen Schlüsse zu ziehen und nach Ihren Erkenntnissen die Zusammenhänge abzuleiten. Es ist also das Ziel dieses Referates, Ihnen dazu einige Grundlagen und Denkanstösse zu vermitteln, die Sie hoffentlich für konkrete Massnahmen verwerten können.

Den Zusammenhang zwischen Produkthaftpflicht für Anlagen und der Anlageinstandhaltung haben Anlagenlieferanten erfahren, die hochentwickelte Industriegüter in wenig entwickelte Regionen der Erde geliefert haben. Dem Hersteller wurde die Gelegenheit nicht geboten, für die Instandhaltung der gelieferten Anlagen selber das notwendige Personal auszubilden. Das Ergebnis war der frühzeitige Abfall der Leistungsfähigkeit oder gar der totale Ausfall der Anlage. Die Folgen davon: Erbitterte Kunden resp. Anlagenbetreiber, die sich um ihr Geld betrogen fühlen. Das Image des Herstellers, des Herstellerlandes, ja der Industrienationen schlechthin leidet.

Der gesamte IH-Aufwand in der Schweiz erreicht pro Jahr die Grössenordnung von 17 Mia Franken und fällt als ganz beträchtlicher volkswirtschaftlicher Faktor ins Gewicht. Grundlage für diese Zahl bietet eine Studie, die das DKIN* in Zusammenarbeit mit der Montan-Universität Leoben, A, 1980 veröffentlicht hat.

Die Zahlen für den Aufwand der in der Schweiz für die Qualitätssicherung aufgewendet wird, sind mir nicht bekannt. Wie hoch liegen diese wohl? Wie lassen sie sich definieren und ermitteln? Sicher ist, dass nicht jedes erzeugte Produkt, das der Qualitätssicherung bedarf, instandgehalten werden muss. Aber ebenso sicher ist, dass ein Produkt, das instandgehalten werden muss, weniger IH-Aufwand verursacht, wenn es von hoher Qualität ist.

2. Die einzelnen Fachgebiete

Wie die *Qualitätssicherung*, als wohl wesentlichster Bestandteil des Qualitätswesens gesamthaft gesehen, ist auch die *Anlagen-Instandhaltung* ein eigenes Fachgebiet mit technischen und wirtschaftlichen Zielen.

Für beide Fachgebiete wurden auch in der Schweiz Institutionen gegründet, die seit Jahren aktiv im Interesse der Unternehmungen und unserer Wirtschaft ganz allgemein sind.

SAQ
Schweizerische
Arbeitsgemeinschaft
für Qualitätsförderung

SVI
Schweizerischer Verein
für Instandhaltung

Die Ziele der beiden Institutionen sind:

Ziel des SVI:
Der Verein hat die Aufgabe,
auf dem Gebiet der Instand-
haltung die Tätigkeit der in

Ziel der SAQ:
Förderung, Erarbeitung,
Einführung, Verbreitung,
Verbesserung und Anwen-

* Deutsches Komitee Instandhaltung

der Schweiz arbeitenden technisch-wissenschaftlichen Organisationen privater und öffentlicher Natur, der Wirtschaftsverbände und Einzelfirmen zu koordinieren und die Gemeinschaftsarbeit auf dem Gebiet der Instandhaltung zu intensivieren.

derung der Technik und Philosophie der Qualitätssicherung mit allen zweckmässigen Mitteln, im Bestreben, die Qualität und Zuverlässigkeit von Waren und Dienstleistungen zu verbessern, die Kosten zu senken und die Produktivität zu erhöhen.

Die Definitionen der beiden Ausdrücke *Qualität* und *Instandhaltung* sollten auch noch in Erinnerung gerufen werden:

Instandhaltung:

Gesamtheit der Massnahmen an Anlagen zur Bewahrung und Wiederherstellung des Sollzustandes sowie zur Feststellung und Beurteilung des Ist-Zustandes.

Qualität:

Güte, Wert, Beschaffenheit

Damit wir uns ein Bild machen können, was wir unter «Anlage» verstehen, schieben wir diese Definition hier ein:

System

Gesamtheit der zur selbständigen Erfüllung eines Aufgabenkomplexes erforderlichen Mittel.

Anlage

Technisches Mittel zur Erfüllung eines Aufgabenkomplexes.

Oberbegriff zu «Anlage»

Hierbei sind unter Mittel technische, organisatorische und soziologische Mittel zu verstehen.

Technischer Bestandteil eines Systems

Wir sind uns darüber im klaren, dass Anlagen notwendig sind, um Anlagen zu produzieren. Wir unterscheiden also gedanklich zwischen Herstelleranlagen und Anlagen als Produkt.

3. Das Fachgebiet der Instandhaltung im besonderen

Die Zeit, in welcher die IH nur durch den Mann, ausgerüstet mit Universalwerkzeug und Ölkanne, verkörpert wurde, muss vorbei sein. Diesen Mann, d. h. den Menschen allgemein in vollen Ehren, er steht nach wie vor im Mittelpunkt aller Tätigkeiten. Aber der obenerwähnte Mann *allein* genügt nicht mehr, um heute das Fachgebiet der Instandhaltung zu charakterisieren.

Schon ein mittlerer Betrieb kommt ohne eine gewisse IH-Organisation nicht mehr aus, wenn er auf längere Zeit den wirtschaftlichen Anforderungen gerecht bleiben will. Der vorhin gezeigte Mann muss nach den modernen Grundsätzen der IH eingesetzt und dazu auch *ausgebildet* werden.

Derjenige ist seiner Konkurrenz voraus, der seine Produktionsmittel *länger wirtschaftlich nutzen kann*. Deshalb sind ja QS und IH so wichtige wirtschaftliche Faktoren.

Eingliederung der Instandhaltung im Unternehmen

Nach den Grundlagen der Schweizer Norm «Anlagenin-

standhaltung» SN 113001/2* ist das Unternehmen in die vier Basis-Funktionen aufgeteilt (Abb. 1):

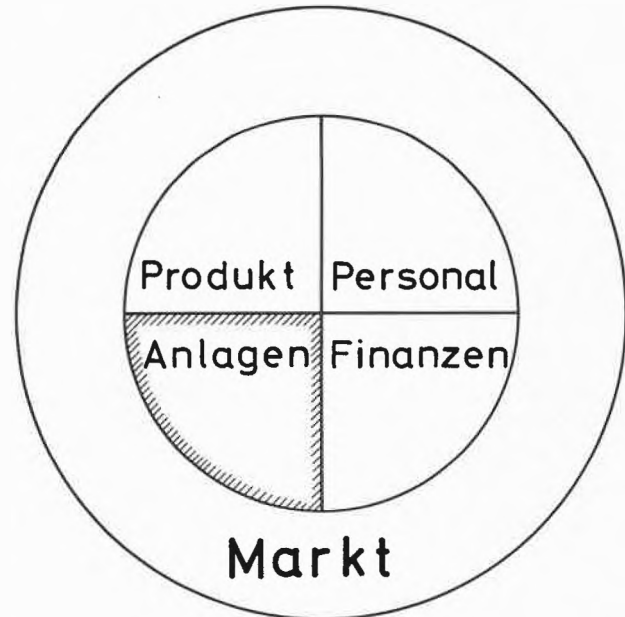


Abb. 1: Anlagenwesen – eine wichtige Funktion in der Unternehmung

Die IH ist Bestandteil der Funktion «Anlagen» oder des «Anlagenwesens».

Dieses wiederum setzt sich zusammen aus den Fachgruppen

- Anlagenplanung
- Beschaffung
- Installation, Abnahme
- Bewirtschaftung
- Instandhaltung
- Ausscheidung

Verantwortung, Organisation

Zur Erreichung der *Zielsetzungen* für die Anlagen-Instandhaltung braucht es einen für das *Fachgebiet verantwortlichen Leiter*. Die Wichtigkeit der Leiterfunktion darf nicht unterschätzt werden. Das Instandhaltungsgebiet ist vielschichtig und anspruchsvoll und kann eben in der Regel nicht noch so nebenbei bemuttert werden. Für einen Kleinbetrieb besteht durchaus die Möglichkeit, dass diese Verantwortung einem Mann wie eingangs erwähnt übertragen werden kann. Es gibt solche Genies, aber sie sind äusserst rar. Sie arbeiten mehr mit Intuition als mit System.

* Sämtliche Bilder 1–4 stammen aus der Schweizer Norm Anlagen-Instandhaltung SN 113001/2, Teil 2 Grundlagen. Die vollständige Norm ist erhältlich bei der Schweizerischen Normenvereinigung, Postfach, 8032 Zürich.

Die Zielsetzung für den Instandhaltungsbereich lautet gemäss SN:

«Die Verfügbarkeit, Zuverlässigkeit und Sicherheit der Anlagen ist auf wirtschaftliche Weise zu gewährleisten».

Sie ist dem Unternehmensziel, nämlich dem wirtschaftlichen Erhalten der Anlagen (Produktionsmittel) unterstellt.

Zur Optimierung dieser Zielsetzungen ist es notwendig, die «Einsatzzeit» für eine Anlage so genau wie möglich festzulegen. In vielen Fällen kann diesbezüglich der Anlagenbetreiber nur Annahmen treffen.

Als Folge muss dann aber auch vom Management anerkannt werden, dass bei der Anlagenplanung, bei der Auswahl und Beschaffung der Anlagenteile und deren Zusammenbau und später bei der Instandhaltung der Anlage eben nur bedingt kostenoptimal vorgegangen werden kann.

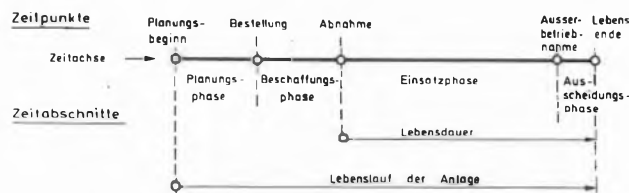


Abb. 2: Zeitbegriffe: Zeitpunkte, Zeitabschnitte aus der Sicht des Betrachters

Sie erkennen hier die Parallelen der beiden Fachgebiete QS und IH! Wie nahe liegen doch Wertgebung und Werterhaltung beisammen.

Beide bauen ihre Sicherheitsreserve ein, wobei zu bedenken ist, dass es die QS des Herstellers ist, die mit dem Sicherheitszuschlag das Produkt verteuert – und dass es die IH des Anlagenbetreibers ist, die für die IH mehr Aufwand betreibt, weil sie nicht für Produktionsausfälle zur Rechenschaft gezogen werden will.

Noch ein Wort zur Verantwortung

Wer ist nun für die Anlageninstandhaltung in einer Unternehmung eigentlich verantwortlich?

Der Ausdruck «Instandhaltungs-Verantwortlicher» ist missverständlich.

Wer zum Beispiel trägt die Verantwortung für die IH Ihres privaten Autos, Sie oder der Garagier?

Dass Ihr Auto instandgehalten wird, ist rein Ihre Verantwortung.

Dagegen ist für die fachtechnisch richtige Instandhaltung dann aber sicher der Garagier dem Halter oder Betreiber gegenüber verantwortlich. Bedingung ist aber,

dass der Garagier als Instandhalter das Auto zur Verfügung gestellt erhält und zwar auf Initiative des Halters. Dies ist der Regelfall, wenn keine andere Vereinbarung besteht!

In jeder Unternehmung muss diese Verantwortungszuteilung für die Werterhaltung der Produktionsmittel so klar wie möglich geregelt sein, dennoch bleibt bei der bestmöglichen Regelung ein grosser Spielraum offen, der nur mittels Kommunikation klargelassen werden kann.

Organisation

Ein Bild über die organisatorischen Bedürfnisse eines Instandhaltungsbereiches gibt die nachstehende Auflistung von typischen Aufgaben und Aktivitäten:

IH-Planung und -Auswertung

- IH-Durchführungsmethoden planen
- Personalpolitik und -planung
- Auftragsplanung und AVOR
- Materialwesen
- Schadenerfassung und -Auswertung
- Schwachstellenbehebung
- Datenerfassung und -Auswertung

IH-Durchführung

- Auftragsplanung und AVOR
- Überwachung nach
 - . Zustand
 - . Zeit
 - . Leistung
- Wartung
- Instandsetzung
 - . geplant
 - . ungeplant

4. Beziehungen zwischen Funktionen innerhalb einer Unternehmung

Die Beziehungen zwischen Unternehmungen

Das Beziehungsschema (Abb. 3) zeigt im sogenannten Zweikreismodell, die Beziehungen zwischen Anlagenhersteller und Anlagenbetreiber.

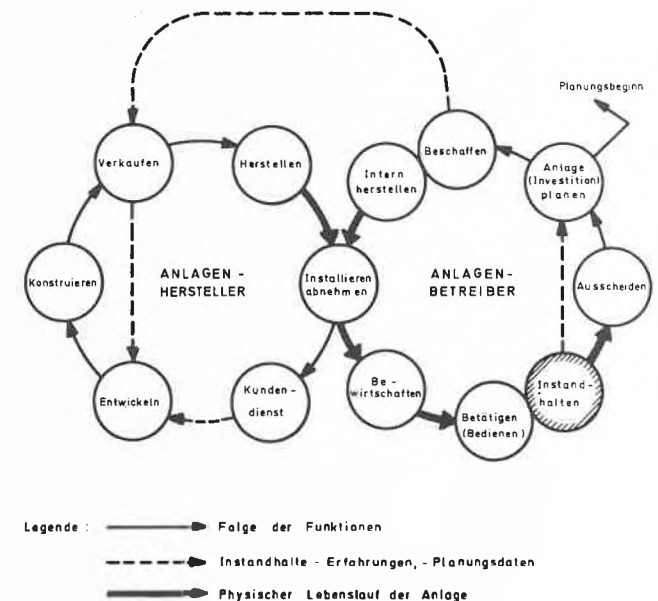


Abb. 3: Zweikreis-Modell; Die Instandhaltung im Lebenslauf einer Anlage

Erst aufgrund eines richtig funktionierenden Informationsflusses kann der Anlagenhersteller die Qualität und die Instandhaltungseignung eines Produktes zugunsten des Anlagenbetreibers verbessern.

5. Berührungspunkte

Die Qualitätssicherung und die Anlagen-Instandhaltung haben viele gemeinsame Berührungspunkte, aber auch echte Nahtstellen, und zwar recht vielschichtige.

Anlagen-Betreiber, -Hersteller

Aus der Sicht des *Anlagenbetreibers* gesehen, ist ein wesentlicher Teil der Qualitätssicherung des herzustellenden Produktes direkt abhängig vom Zustand der Produktionsanlage während deren Einsatzzeit. Die Bewahrung und Wiederherstellung des Sollzustandes dieser Anlage ist Aufgabe der Instandhaltung.

Aus der Sicht des *Anlagenherstellers* gesehen, (angenommen es handle sich um die Anlage des obigen Betreibers)

wurde auch einmal die Produktionsanlage als Produkt ihres Herstellers, mitunter nach den Gesichtspunkten der Qualitätssicherung konzipiert, konstruiert, gefertigt und zusammengebaut.

Die Berücksichtigung der zukünftigen Anlagen-Instandhaltung muss während der ganzen Phase der Konzeption, Konstruktion und der Herstellung miteinbezogen werden.

Die Eignung einer Anlage, wirtschaftlich instandgehalten werden zu können, d.h. deren Instandhaltungseignung oder Instandhaltungsfreundlichkeit, ist ein Qualitätsmerkmal dieser Anlage.

Die bedeutendste Nahtstelle der zwei Fachgebiete besteht in Bezug auf *die Zuverlässigkeit und den Zustand*.

Die «Zuverlässigkeit» ist ein wesentliches Bindeglied zwischen Instandhaltung und Qualitätssicherung. Die beiden Fachgebiete sind zwar zu zwei unterschiedlichen Zeiten auf dem Lebensweg der Anlage oder des Produktes wirksam – nämlich *die Qualitätssicherung in der Herstellungsphase und die Instandhaltung in der Einsatzphase*.

Die Zielsetzung beider Fachgebiete ist aber dieselbe und strebt nach hoher Zuverlässigkeit während der vorgesehenen Einsatzzeit der Anlage resp. des Produktes unter Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit.

Das Qualitätswesen definiert Zuverlässigkeit als die Fähigkeit eines Produktes, den Verwendungszweck während einer gegebenen Zeitdauer unter festgelegten Bedingungen zu erfüllen.

Aus der Sicht der Instandhaltung ist die Zuverlässigkeit das Vorhandensein eines ausreichenden Abnutzungsvorrates während einer geforderten Zeitdauer.

Beide Zuverlässigkeitsbegriffe haben, wie schon festgestellt, die gemeinsame Dimension *der Zeit, genauer der «vorgesehenen Einsatzzeit»*.

Die Nahtstelle «Zustand», die nun miteinbezogen werden muss, wird in dem Diagramm «Zustand von Anlagen

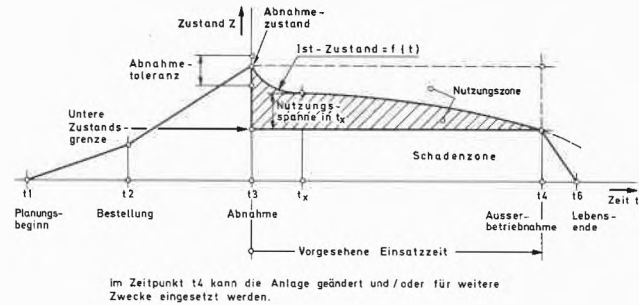


Abb. 4: Zustand von Anlagen (gilt auch für Betrachtungseinheiten davon) in Funktion der Zeit. Modellfigur (Annahme: keine Instandhaltungsmaßnahmen)

in Funktion der Zeit» aus der SN 113001/Teil 2 veranschaulicht.

Für die Einhaltung der Abnahmetoleranzen, sei die «Anlage» nun eine Werkzeugmaschine, ein Messgerät, eine Produktionsanlage irgendwelcher Art, ist die Qualitätssicherung des Herstellers zuständig.

In diesem Zeitpunkt t_3 muss nun die Zuverlässigkeit *als Qualität in der Anlage drinstecken*, und zwar für die volle vorgesehene Einsatzzeit beim Benutzer.

Im Zeitpunkt t_4 hat die Anlage ihre untere Zustandsgrenze erreicht und kann z. B.

- geplant instandgesetzt werden,
- geändert resp. umgebaut werden oder
- für eine qualitativ weniger anspruchsvolle Produktion, für welche die untere *Zustandsgrenze* eben noch tiefer liegen darf, weiter eingesetzt werden.

Die Abb.4 geht von der Annahme aus, dass an einer Anlage keine Instandhaltung getätigt wird. Der Einfluss einer gut geplanten und fachmännisch ausgeführten



Abraham Mützenberg

Masch.-Ing. HTL, Leiter der Werkingenieurdienste der Ciba-Geigy Werke Kaisten AG, Mitbegründer und zur Zeit Präsident des Schweizerischen Vereins für Instandhaltung SVI

Wartung, muss die «vorgesehene Einsatzzeit» verlängern können, so dass sich der Zeitpunkt t_4 nach rechts verschiebt. Eine ähnliche Auswirkung hat eine geplante *Instandsetzung* der Anlage, nur dass sich dabei auch noch der Anlagenzustand Z , vom Instandsetzungszeitpunkt an, von der unteren Zustandsgrenze sprunghaft neu abhebt.

6. Wechselwirkungen zwischen Qualität und Instandhaltung

Auch hier steht die Zuverlässigkeit im Vordergrund, denn sie kostet Geld. Es gibt zwei Möglichkeiten, die Zuverlässigkeit einer Anlage zu erhöhen: entweder durch zusätzlichen Aufwand bei der Herstellung der Anlage oder durch höheren Instandhaltungsaufwand während deren Einsatzzeit.

Im ersten Falle wird der Konstrukteur hochwertigere

Werkstoffe und Elemente einsetzen sowie redundante Komponenten und Überwachungseinrichtungen vorsehen.

Im zweiten Falle wird der Instandhalter die Anlage sorgfältiger überwachen und mehr Wartung und Instandsetzungen tätigen.

Welcher Weg der richtige ist, kann nur durch eine systemtechnische Analyse ermittelt werden. Vielfach sind die Produktionsausfallkosten zum vornherein der entscheidende Faktor und diese sind abhängig von der Anlagenart und deren Auslastung resp. der geforderten Verfügbarkeit.

Korrespondenzadresse:

Abraham Mützenberg, Ciba-Geigy AG, CH-4336 Kaisten

Produktehaftpflicht aus der Sicht des Juristen

A. Escher

Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

Abstract

Whereas the technician is concerned about securing the quality of products, the lawyer is interested in the consequences, if despite all endeavours a product causes damage. Claims for damage caused by defective products are either based on contracts (sales contract, work contract, etc.) or on tort. In the USA liability without fault, based on the concept of defectiveness of products is widely recognized under the term 'strict liability in tort'. In the rest of the world liability is mainly based on negligence. An exception is that for pharmaceuticals some countries have introduced, either de iure or de facto, strict or absolute liability (e. g. Federal Republic of Germany, Sweden, Japan). In view of the diversity in individual countries of the guiding principles applicable to damage ensuing from defective products, the Council of Europe has drafted the text for a treaty which, however, has not yet become operative. Furthermore, the EEC Commission has drafted rules which are actually still under discussion, which should govern this field and achieve uniformity in this group of countries. Exporting Swiss companies should give due consideration to extra-contractual product liability world-wide, because this question will most likely be judged at the place where the damage has occurred and in accordance with local law.

1. Während sich die technischen Disziplinen, im weitesten Sinne verstanden, mit den Fragen befassen, wie die Qualität von Produkten sichergestellt werden kann, beschäftigt den Juristen das Problem, welches die rechtlichen Folgen sind, wenn trotz allen Vorkehrungen in Verkehr gebrachte Produkte Schäden an Personen oder an Sachen verursachen (das Problem der Schäden am Produkt selber soll hier nicht behandelt werden). Für diesen Sachverhalt wurde in den USA der Begriff «Product Liability» geprägt, der sich auch im deutschsprachigen Europa als technischer Begriff eingebürgert hat. Auf

französisch spricht man von «responsabilité du fait des produits». Für die Schweiz hat allerdings das Zürcher Handelsgericht [1] kürzlich festgehalten, dass das schweizerische Recht kein besonderes Rechtsinstitut der Produzentenhaftung kenne. Ich möchte an dieser Wortbildung – dem zahlreichen Schrifttum folgend [2], das schon Regale füllt – trotzdem festhalten.

2. Das Auftreten schadenstiftender Produkte an sich ist sicher nicht ein Phänomen, das erst in letzter Zeit aufgetreten wäre. Was jedoch neu ist, ist die Produktion in grossen Serien mit entsprechendem Schadenpotential, der weltweite Vertrieb industriell hergestellter Produkte und der damit zusammenhängende Massenkonsum [3]. Wenn eine handwerklich tätige Seilerei an einem «schwarzen Montag» ein mangelhaftes Seil herstellt und an einen Bergsteiger verkauft, gefährdet sie damit einen Menschen oder allenfalls eine Seilschaft, während die Verwechslung der Etiketten für ein in grosstechnischem Massstab hergestelltes Heilmittel Tausende von Menschen einer Gefahr aussetzen kann, bis die entsprechende Charge zurückgerufen wird.

3. Der Anspruch einer durch ein mangelhaftes Produkt geschädigten Person – wobei der Schaden an der den Anspruch stellenden Person selber oder an einer ihr gehörenden Sache entstehen kann, also z. B. Verletzung einer Köchin durch einen explodierenden Dampfkochtopf oder Beschädigung der Küche durch ein solches Ereignis – leitet sich entweder aus Vertrag (Kaufvertrag, OR Art. 108; Werkvertrag, OR Art. 368 usw.), der sog. «Vertragshaftung», oder aus unerlaubter Handlung, der sog. «Deliktshaftung» (OR Art. 41 ff) ab. Die vertragli-

che Haftung gibt, was ihre Grundsätze anbelangt, heute kaum noch zu grossen Diskussionen Anlass. Man streitet sich diesbezüglich über vertragliche Modifikationen der gesetzlichen Vorschriften wie z. B. Beschränkung oder gar Wegbedingen der Haftung, insbesondere in den allgemeinen Geschäftsbedingungen, die Prinzipien aber, wie sie im Obligationenrecht aufgestellt worden sind, dürften weitgehend als akzeptiert gelten. Anders liegen die Verhältnisse bei der «ausservertraglichen Haftung», die in der Schweiz schwergewichtig eine «Verschuldenshaftung» darstellt. Immer lauter ertönt hier der Ruf – vor allem von seiten der Konsumentenschutzorganisationen – nach Einführung einer «Haftung ohne Verschulden» oder einer sog. «Kausalhaftung», teilweise auch «Gefährdungshaftung» genannt. Es wird dabei u. a. dahingehend argumentiert, dass es unbillig sei, den Konsumenten die vom Hersteller gesetzte Gefahr, die in der Fehlerhaftigkeit eines Produktes oder dem Ungenügen der Gebrauchsanweisung bestehen kann, alleine tragen zu lassen, und dass es für den Hersteller ein Leichtes sei, das Produkterisiko zu versichern.

In den USA hat sich die «ausservertragliche Haftung ohne Verschulden» schon sehr weitgehend durchgesetzt; man spricht dort von «Strict Liability in Tort». Diese Haftung ist dabei an das Inverkehrbringen sogenannter mangelhafter oder defekter Produkte geknüpft. Von einem mangelhaften Produkt spricht man dann, wenn dieses auf einer fehlerhaften Konstruktion beruht oder einen Fabrikationsfehler aufweist, oder wenn ein Informationsfehler vorliegt, d. h. Gebrauchsanweisung oder Produktinformation einschliesslich Warnhinweise, die laufend dem neuesten Wissensstand anzupassen sind, Mängel aufweisen. Mit anderen Worten: Nach amerikanischer Auffassung gilt ein Produkt als mangelhaft, wenn es nicht die Sicherheit bietet, die der Gebraucher zu erwarten berechtigt ist. Die Gerichte einiger weniger US-amerikanischer Staaten, allen voran Kalifornien, haben auch schon den letzten Schritt gemacht und sind zur «voraussetzungslosen, nicht mehr an ein mangelhaftes Produkt anknüpfende Produkthaftung», der sog. «Absolute Product Liability» übergegangen [4].

Ausserhalb der USA geht die Entwicklung weniger schnell vor sich. In der Bundesrepublik Deutschland hat die Rechtsprechung in den letzten Jahren die Haftung des Produktheerstellers wesentlich verschärft. An die Sorgfaltspflicht des Herstellers werden immer mehr und grössere Anforderungen gestellt und der Beweis über die Verschuldensfrage, Produktmängel usw., wurde weitgehend dem Produzenten überbunden. Auf dem Heilmittelsektor ist mit dem Gesetz zur Neuordnung des Arzneimittelrechts vom 24. August 1976 [5] eine «Haftung ohne Verschulden», verbunden mit dem Zwang zur Versicherung dieser Risiken, eingeführt worden. Die Ersatzpflicht wurde dabei allerdings summenmässig beschränkt auf DM 200 Mio. oder DM 12 Mio. jährliche Rente bei Tod oder Verletzung einer Vielzahl von Menschen. Ähnliche Wege ist Japan mit dem Erlass eines

Gesetzes über den Fonds für Arzneimittel-Nebenwirkungen [6] der mehrheitlich durch Abgaben auf dem Umsatz gespiesen wird, gegangen, während in Schweden [7] vorerst die Versicherung der Arzneimittelproduktorisiken auf privatrechtlicher Basis, gestützt auf ein de facto Obligatorium, verwirklicht worden ist. Andere Staaten befinden sich in Abwartestellung bis mehr Klarheit über die Entwicklung auf internationaler Ebene besteht. Inzwischen ist der Geschädigte – wie in der Schweiz – auf die traditionellen Hilfsmittel der vertraglichen und ausservertraglichen Haftung angewiesen [8]. Gesamthaft gesehen kann von einem einheitlichen Haftpflichtrecht nicht gesprochen werden, auch nicht in den Industriestaaten [9]. Es setzten deshalb im letzten Dezennium Bestrebungen zur Vereinheitlichung des Haftpflichtrechts ein, die 1976 zu einer Konvention über Produktheftpflicht des Europarats [10] – um den es in letzter Zeit still geworden ist – und zu einem Entwurf für eine Richtlinie der EG-Kommission führten [11]. Beide bauen auf dem Prinzip einer «verschuldensunabhängigen Haftung» auf. Zu Diskussionen gibt nicht nur das Prinzip der Kausalhaftung als solches Anlass, sondern auch dessen konkrete Ausgestaltung. Die EG-Kommission hat nämlich vorgeschlagen, dass auch das Entwicklungsrisiko in die Haftung eingeschlossen werden soll, d. h. der Produzent würde auch für Schäden haftbar gemacht, welche nach dem Stand der Technik im Zeitpunkt des Inverkehrbringens eines Produkts objektiv nicht erkennbar waren. Von der Industrie wird dagegen eingewendet, dass eine solche Vorschrift den technischen Fortschritt behindern würde. Ebenfalls noch umstritten ist die Frage, ob die Haftung summenmässig zu beschränken ist, um die Versicherbarkeit zu erleichtern.

Nach diesem «tour d'horizon» wird man sich fragen müssen, warum sich ein schweizerischer Hersteller überhaupt mit der Frage der Produkthaftung befassen soll, wenn in unserem Lande doch bisher alles beim Alten geblieben ist, abgesehen von der Tatsache, dass wir bei uns mangels Entscheiden im Ungewissen sind, in welchem Ausmass die Gerichte der Entwicklung der Theorie Rechnung tragen würden, z. B. bezüglich der Frage der Entwicklungsschäden [12]. Der Grund liegt nicht zuletzt darin, dass die Schweiz ein exportorientiertes Land ist, und damit die im Inland hergestellten Produkte im Ausland einen Schaden anrichten können. Liegt der Eintritt eines Schadensereignisses aber im Ausland, so kann dies zur Anwendung des am Ereignisort massgebenden Rechts und zu einem entsprechenden Gerichtsstand führen. Statt der Verschuldenshaftung nach Schweizer Recht, kann sich derart der Hersteller plötzlich einer verschuldensunabhängigen oder sogar einer absoluten Haftung ausgesetzt haben. Ob entsprechende ausländische Urteile allerdings in der Schweiz vollstreckbar wären, hängt vom Einzelfall ab. Es ist dabei jedoch zu beachten, dass ausländische Urteile allenfalls gegen im betreffenden Ausland liegende Vermögenswerte vollstreckt werden könnten.

Haftpflichtprozesse gelten allgemein als kompliziert. Der Schaden ist oft sehr hoch, ja so hoch, dass er in Extremfällen die Existenz auch mittelgrosser Firmen aufs Spiel setzen kann [13]. Gerichtskosten, Anwalts honorare, Expertenauslagen usw., sind teilweise derart gross – dies gilt insbesondere in den USA –, dass sie nicht selten die Schadenssumme übersteigen. Zudem können Haftpflichtprozesse Produkte betreffen, die Jahre zuvor hergestellt worden sind. In den USA z. B. haben Gerichte eine Haftung bejaht in Fällen, in denen sich das Krebsrisiko eines Heilmittels erst in der zweiten Generation verwirklicht hat. Vorausgesetzt die Verjährung ist noch nicht eingetreten – in der Schweiz ist sie für die ausservertragliche Haftung mit einem Jahr ab Kenntnis vom Schaden und dem Ersatzpflichtigen, auf jeden Fall jedoch 10 Jahre nach der schädigenden Handlung festgesetzt –, ist es nach Jahr und Tag oft sehr schwierig festzustellen und zu beweisen, dass kein Konstruktions-, Fabrikations- oder Instruktionsfehler vorlag, d. h. dass das Produkt im Zeitpunkt, wo es in den Verkehr gebracht worden ist, nicht mangelhaft war. Es ist deshalb unbedingt notwendig, dass sämtliche Fabrikations- und anderweitigen Produkteunterlagen, wie z. B. Konstruktionszeichnungen, Gebrauchsanweisungen, Reklameaussendungen usw., über die Zeitspanne, während welcher ein Produkt hergestellt wird oder noch im Gebrauch steht und die Haftungsverjährung noch nicht eingetreten ist, aufbewahrt werden. Dies dürfte auch in bezug auf die sog. «Industrihaftung», welche in den USA immer grössere Bedeutung gewinnt, von Wichtigkeit sein. Die relativ lange Spanne zwischen Herstellung bzw. Inverkehrsetzung und Schadenseintritt bzw. Geltendmachung des Schadens durch den Geschädigten muss auch bei der Festsetzung der Versicherungsdeckung berücksichtigt werden, da auch die Schadensan-

sprüche, die Anwalts-, Gerichts- und Expertenkosten der Inflation unterliegen [13]. Zudem ist der Zeitfaktor auch bei der Bestimmung des Deckungszeitraums, d. h. je nachdem, ob der Zeitpunkt des Ereigniseintritts, derjenige der Anspruchserhebung oder derjenige des Verstosses gewählt wurde, zu berücksichtigen [14]. Dass für eine im Export tätige Firma nicht nur in der Schweiz, sondern auch im Ausland auftretende Ereignisse versichert werden müssen, dürfte aus den bisherigen Erläuterungen ebenfalls klar geworden sein [15].

Korrespondenzadresse:

Dr. Andreas Escher, Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

Literaturverzeichnis

- 1 Urteil vom 11. 4. 1980: SAG 1981, 66.
- 2 Neben den zu einzelnen Stellen zitierten Abhandlungen und Artikeln, kann auf folgende Werke mehr allgemeinen Inhalts und die darin aufgeführte Literatur verwiesen werden:
Burki, F.: Produktehaftpflicht nach schweizerischem und deutschem Recht. Herbert Lang/Peter Lang, 1976.
Colonia Versicherung: Produkte-Haftpflicht aktuell. Köln 1981.
Deutsche Gesellschaft für Qualität e.V.: Qualität und Haftung. Frankfurt a. M. 1976.
Fieker, H. C., Girsberger, A. und Stark, E. W.: Wer haftet für Produkteschäden? Buchverlag NZZ, 1978.
Fujita, Y.: Japanese Product Liability Law. Japanese Business Law Journal 1980, 160.
Gilliard, F.: Vers l'Unification du Droit de la Responsabilité. Referat für den Schweizerischen Juristenverein ZSR, 1967.
Hülse, H.-G. von, Nater, H., Widmer, E. C. und Schürpf, W. E.: Das Risiko der Produktehaftpflicht in der chemischen Industrie. Zürich 1980.
Keller, A.: Haftpflicht im Privatrecht. Bern 1970.
Kummer, M.: Betrachtungen zur Produktehaftpflicht. Schweizer Ingenieur und Architekt 16/1981.
Oftinger, K.: Schweizerisches Haftpflichtrecht 4. Auflage. Zürich 1975.
Petitpierre, G.: La Responsabilité du Fait des Produits. Genève 1974.
Prager, M.: Die Produkte-Haftpflicht im internationalen Privatrecht. Zürich 1975 – (Bd. 10 Schweiz. Schriften zum Handels- und Wirtschaftsrecht).
Rebsch, F.: Produktehaftung in England. Peter D. Lang, Frankfurt/Bern 1981.
Schmidt-Salzer, J.: Entscheidungssammlung Produktehaftung. Berlin 1976.
Schmidt-Salzer, J.: Produktehaftung. Berlin 1975.
Schmidt-Salzer, J.: Produktehaftung. Berlin 1973.
Semitis, Spiros: Grundfragen der Produzentenhaftung. J. C. B. Mohr (Paul Siebeck). Tübingen 1965.
Stark, E. W.: Probleme der Vereinheitlichung des Haftpflichtrechts. Referat für den Schweizerischen Juristenverein ZSR, 1967.
- 3 *Escher, A.*: Product Liability. CIBA-GEIGY JOURNAL 3/76, S. 27.
- 4 *Hülse, H.-G. von*: Produktehaftpflicht USA 1978/79. RIW 1979, 365.
Hülse, H.-G. von: Neue Entwicklung zur Produzentenhaftung in den USA. RIW 1981, 1.
Business Week, February 12, 1979: The Devils in the



Andreas Escher

Nach Abschluss des Studiums an der Universität Bern mit dem Fürsprecher und Dr. iur. und Weiterbildung an der Universität von Chicago und in einem Anwaltsbüro in Genf, Eintritt in das Sekretariat der ehemaligen J. R. Geigy AG, Basel. Im Jahre 1975 Übernahme der Leitung der Zentralen Funktion Recht der Ciba-Geigy AG, Basel.

- Product Liability Laws.
- 5 BG Bl. I S. 2445.
 - 6 Yakugyo Jiho Co., Ltd., Publishers: Adverse Drug Reaction Suffering Relief Fund Law. Tokyo 1980.
 - 7 SCRIP No. 373, 1979: Details of the First Case under Swedish voluntary Scheme.
 - 8 vgl. für die Schweiz: Entwurf zu einem Gesetz über die Produkthaftung, vorgelegt vom Seminar von Herrn Prof. Dr. F. Vischer: SJZ 1976, 50.
 - 9 *Fieker, H. C.*: Europäische Länder mit uneinheitlichem Haftpflichtrecht. NZZ vom 29. 9. 1978.
 - 10 Europäische Konvention über Produkthaftung: European Treaty Series, No. 91, 1977.
 - 11 *Fieker, H. C.*: Richtlinienentwurf der EG-Kommission für ein einheitliches europäisches Produkthaftungspflichtrecht. NZZ vom 29. 9. 1978.
 - 12 *Stark, E. W.*: Die Produkthaftungspflicht im schweizerischen Recht. NZZ vom 15. 9. 1978.
 - 13 *Girsberger, A.*: Nahezu unbegrenzte Produkthaftung in den USA. NZZ vom 21. 9. 1978.
 - 14 *Reyhl, E.*: Wie hoch soll und kann die Pharma-Haftpflicht versichert sein? BAZ vom 9. 4. 1977.
 - 15 *Zeller, W.*: Versicherungsfall in der Produkte-Haftpflichtversicherung: Verstoß, Ereignis oder Anspruchserhebung? Versicherungswirtschaft 1981, 376.
 - 16 *Escher, A. und Kiry, M.*: Risikomanagement im Pharmabereich. CIBA-GEIGY MAGAZIN 2/79, S. 33.

Gedanken zum Risiko-Management der Produkthaftungspflicht und zur Industrie-Haftpflichtversicherung

Marcus Kiry

Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

Zunächst werden die allgemeinen Grundsätze des Risiko-Managements (RM) dargestellt. Dann wird geprüft, wie die Grundsätze konkret auf die Produkthaftungspflicht anzuwenden sind und wie sie sich auf die Betriebsorganisation sowie auf die Risikofinanzierung auswirken.

Phasen-Schema/Phasen-Pläne

Das Phasen-Schema des RM (1. Vermeiden, 2. Vermindern, 3. Überwälzen und 4. Selbsttragen des Risikos) ist eine unbestrittene Selbstverständlichkeit. Es soll deshalb zum Ausgangspunkt unserer Überlegungen genommen werden. Wie wir sehen, liegt das Primat beim Vermeiden und Vermindern von Risiken, in unserem Falle von Produkterisiken. Es geht darum, die Produkterisiken rechtzeitig zu erkennen, diese qualitativ und quantitativ zu bewerten und durch Sicherungsmassnahmen auf ein überschaubares Restrisiko herabzusetzen. Man pflegt dies nach einem bestimmten Phasenplan zu tun:

1. Phase: Die Risikoidentifikation, mit Wirkung auf die Frage nach den möglichen Risikoauslösfaktoren (welche Ereignisse können eintreten? wer ist betroffen?)
2. Phase: Die Risikoanalyse
3. Phase: Die Untersuchung von Alternativlösungen
4. Phase: Ergebnisbewertung und Entscheidung
5. Phase: Einführung von Sicherungsmassnahmen und Kontrolle

Das Ziel all dieser Massnahmen ist ein doppeltes: Einerseits sollen Störungen im unternehmerischen Tätigkeitsfeld so weit als möglich eliminiert und die Gefährdung der Existenzsicherheit eines Unternehmens ausgeschlos-

sen werden. Andererseits soll dem Verbraucher ein in der Anwendung möglichst sicheres Produkt in die Hand gegeben werden.

RM: Eine Vielzahl von Einzelmassnahmen

Sicherheit in der Anwendung setzt eingehende Risikokenntnis voraus, sowohl vor und beim Inverkehrbringen eines Produktes als auch nachher. Dieses Risikokenntnis muss durch systematisches «Revidieren» der möglichen unternehmerischen Risikobereiche (Forschung und Entwicklung, Produktion, Marketing und Vertrieb, Logistik, Finanzen und Recht) sichergestellt werden.

Am Anfang steht das Erkennen möglicher Risikoauslösfaktoren. Es sind die Schwachstellen, die möglichen Gefahren eines Produktes zu ermitteln. Dieser Ermittlungsprozess beginnt schon bei der Produkteplanung und -entwicklung. In dieser Phase bestehen bereits mehr oder weniger bestimmte Vorstellungen über Art, Einsatzmöglichkeit und Wirkungsweise eines Produktes sowie Erfahrungen mit gleichen oder ähnlichen Substanzen. Bei der Diagnose von Schwachstellen geht es nicht nur um die Eingrenzung der Frage, welche Störungen sich bei normalem, vorausgesetztem Gebrauch ergeben können (etwa durch unerwünschte Nebenwirkungen beim Verbraucher und dessen Umwelt) und wie diese Gefahrenbereiche einzudämmen sind. Vielmehr sind auch jene Störungspotentiale in die Analyse einzubeziehen, die sich bei Fehlapplikation aktualisieren könnten. Ferner wird den Problemen der Langzeitanwendung und der Lagerung besondere Aufmerksamkeit zu widmen sein, vor allem etwa bei komplexen chemischen Spezialitäten.

Geht das Produkt in die Herstellung, dann muss es in

allen Phasen von der Qualitätssicherung begleitet werden. Dabei hat die Qualitätssicherung nicht nur die eigenen, sondern beispielsweise auch die Zulieferprodukte oder die Produkte von Auftragsunternehmen mit derselben Gründlichkeit und Sorgfalt zu erfassen. Gerade in unserer Zeit der Grossanfertigung hängt es entscheidend davon ab, mit welcher Behutsamkeit Qualitätssicherung betrieben wird. Sie ist das Kernstück jeder Gefahrenprävention.

Zu dieser Sicherungstechnik ein kurzer Exkurs: Qualität an sich ist zwar kein Rechtsbegriff, jedoch sehr wohl ein Begriff von erheblicher rechtlicher Bedeutung. Die Frage, ob ein Produkt die richtige und ausreichende Qualität hat, ist die Frage nach der ordnungsgemässen Erfüllung einer Rechtspflicht, der Sorgfaltspflicht des Herstellers. Unzulängliche Erfüllung dieser Rechtspflicht führt in der Regel zur Haftung des Verpflichteten, denn er muss für die nachteiligen Folgen einer Nichterfüllung eintreten.

Mit der Qualitätssicherung ist indessen der RM-Prozess in keiner Weise abgeschlossen. Im Gegenteil. Das Verhalten des Produktes im Markt muss laufend verfolgt werden. Zwischenfälle, die dem Hersteller zur Kenntnis gelangen, müssen gemäss Phasenplan untersucht werden, auch wenn diese nicht zu einer Schadenersatzforderung führen. Dies gilt um so mehr, wenn trotz aller Sicherungsmassnahmen ein Schadenereignis eingetreten ist. Abgesehen vom Versicherungsschutz sollte für diesen Fall ein Informationssammlungssystem bereitgestellt sein, das über die einzelnen Phasen des Werdeganges eines Produktes Auskunft gibt. Weiter ist die eingehende Schadensmeldung unter dem Gesichtspunkt zu überprüfen, ob sie Anhaltspunkte für über den bereits eingetretenen Einzelfall hinausgehende Systemfehler der Betriebsorganisation ergibt.

Welche Massnahmen der Hersteller im weiteren aufgrund seiner Ergebnisbewertung zu treffen haben wird, hängt von den Umständen des Einzelfalles ab, vor allem also von der Grösse der Gefahr, von der Wahrscheinlichkeit des Wiedereintritts der Gefahr, vom Kreis der Betroffenen, der Bedeutung der betroffenen Rechtsgüter usw. Hier setzt in jedem Falle eine Ergebnisbewertung ein, die weitgehende Entscheidungen nach sich ziehen kann, von der Überarbeitung eines Produktes und der Produkteinformation bis hin zur Rückrufaktion bzw. zur Einstellung des Verkaufs.

RM: Eine Vorgabe der Geschäftsleitung

Alle Einzelmassnahmen, von denen bisher die Rede war, haben heute im jeweiligen Sachbereich einen hohen Entwicklungsstand erreicht. Aufgrund dieser Sachlage ergibt sich, dass das RM längst bekannte Probleme erneut aufzeigt und sich für die Bewältigung kritischer Situationen einer Vielzahl von ebenfalls etablierten Einzeltechniken bedient. Aber das Verdienst des RM liegt m.E. darin, dass es ein übergreifendes Konzept zur Verfügung stellt, mit dem alle Einzel-Techniken systema-

tisiert und koordiniert werden können und der Informationsfluss in die richtigen Bahnen gelenkt wird. Das unternehmerische Risikobewusstsein wird in die organisatorische Hierarchie hineingetragen und die betriebliche Risikopolitik auf ein höheres Führungsniveau gestellt. Die Geschäftsleitung trifft die risikopolitische Grundsatzentscheidung, dass bestimmte Bereiche – beispielsweise Produktion und Verkauf – Gegenstand eines systematischen RM werden. Sie löst damit die erste Phase, die Risikoidentifikation, aus. An den nachfolgenden Phasen, der Analyse und der Erstellung eines objektivierten Modells der Risikosituation, ist die Geschäftsleitung nicht aktiv beteiligt. Es handelt sich ja um Aufgaben, die Detailkenntnisse der Spezialisten erfordern. Hingegen wird die Geschäftsleitung in der Bewertungsphase wieder eminent zum Zuge kommen. Hier stellt sie den Bewertungsmassstab, die risikopolitische Zielsetzung. Sie kann diesen Bewertungsmassstab von Fall zu Fall unter Berücksichtigung der jeweiligen Lage festlegen oder sie erlässt über einen längeren Zeitraum hin massgebende Verhaltensnormen, die von ihr kontrolliert werden. Die mittlere Führungsebene ist in allen Phasen als Koordinationsstelle, aber auch als Konsultations- und Informationsorgan beteiligt. Auf dieser Ebene liegt in der Regel die Verantwortung für die Abstimmung der Risikoidentifikation und der Ergebnisbewertung.

RM: Ein organisatorisches Problem

An der komplexen Aufgabenverteilung zeigt sich, dass systematisch betriebenes RM, wenn die Risikopolitik einmal festgelegt ist, sich im wesentlichen als Organisationsproblem darstellt. Es gilt die Kompetenzen zu delegieren, aber auch Organisationsformen für den Normalfall wie für kritische Situationen zu schaffen (zu denken ist etwa an Rückrufaktionen).

Organisatorische RM-Einheiten erfüllen bestimmte Aufgaben, die von einer andern Einheit nicht wahrgenommen werden können. Durch die Spezialisierung werden diesen Einheiten genau abgegrenzte Aufgaben zugewiesen, die sie beherrschen und für die sie verantwortlich sind. Insofern ist RM ein Spezialistenkonzept, insbesondere im Bereiche der Produkthaftpflicht.

Andererseits setzt die Erfüllung von Teil-Aufgaben des RM voraus, dass den verschiedenen Ebenen die für eine effiziente Durchführung der risikopolitischen Teilaufgabe erforderliche Kompetenz zugewiesen wird.

Als Spezialisten-Konzept bedarf das RM der strikten Koordination. Denn alle betrieblichen Bemühungen müssen auf das risikopolitische Ziel ausgerichtet sein. Sonst schafft das RM neue und unerwünschte Risiken, die es unter allen Umständen zu vermeiden gilt.

Risikofinanzierung durch die Haftpflichtversicherung

Lassen Sie mich jetzt wieder auf das Phasen-Schema des RM zurückkommen, nämlich auf das Überwälzen des Risikos auf einen professionellen Risikoträger. Im Vor-

dergrund steht hier die Haftpflichtversicherung. Sie ist die gängige Form der Risikofinanzierung. In der Schweiz wird das Produkterisiko im Rahmen der Allgemeinen Betriebshaftpflichtversicherung gedeckt.

Auf der Stufe Unternehmung ist die Sicherstellung angemessenen Versicherungsschutzes in der Regel die Verantwortung des Versicherungs-Management, einem Teil-Aufgabenbereich des RM. Es ist zu betonen: Teil-Aufgabenbereich. Denn es wäre m. E. falsch, die Produkthaftpflichtversicherung als unternehmerische Lösung des Produkthaftungsproblems zu betrachten. Sie ist lediglich ein Teil in der unternehmerischen Sicherungskette. Sie soll das nach Durchführung aller anderen Sicherungsmassnahmen verbleibende Zufallsrisiko abdecken. Denn: Trotz sorgfältigster Erfüllung aller Sicherungsaufgaben und -massnahmen gibt es bekanntlich keine absolute Sicherheit.

Welche Probleme stellen sich der Unternehmung? Hier ist vor allem auf die Grenzen des Versicherungsschutzes hinzuweisen. Diese zeigen sich insbesondere beim Deckungsumfang, unter den augenblicklichen Marktverhältnissen weniger bei der Höhe der erhältlichen Deckungssummen.

In bezug auf den Deckungsumfang muss sich die Unternehmung Rechenschaft darüber geben, dass eine Reihe von Deckungsausschlüssen besteht, die je nach finanziellen Ressourcen der Unternehmung mehr oder weniger gravierend sein können. So besteht beispielsweise keine Deckung für folgende im Zusammenhang mit Produktschäden besonders relevante Positionen:

1. Ansprüche aus Erfüllung von Verträgen oder an deren Stelle tretende Ansprüche auf Ersatzleistungen wegen Nichterfüllung oder nicht richtiger Erfüllung
2. Schadenverhütungskosten
3. Vermögensschäden, d. h. Schäden, die weder die Folge eines Personen- noch eines Sachschadens sind.

Daneben bestehen weitere bedeutsame Beschränkungen, wie etwa die sogenannte Serienklausel, wonach Schäden aus der gleichen Ursache als ein Schaden behandelt werden mit der Wirkung, dass die Deckungssumme für den betreffenden Fehler unabhängig von der Grösse

einer Serie und/oder der Höhe des einzelnen Schadens nur ein einziges Mal zur Verfügung steht. Weiter können beispielsweise in der pharmazeutischen Industrie Deckungsprobleme dadurch entstehen, dass einzelne Substanzen oder einzelne Produkte nicht versicherbar sind.

Weniger Probleme stellen sich heute bei den Deckungssummen. Noch vor 10 Jahren war es beispielsweise nicht möglich, Jahresgarantien von mehr als 250 Millionen Franken zu versichern. Heute kann die Unternehmung, sofern nicht eine besonders komplexe Fertigungstechnologie zu versichern ist und sofern die notwendigen Mittel freigestellt werden können, Deckungen von bis zu 500 Millionen Franken Jahresgarantie im internationalen Versicherungsmarkt einkaufen. Ob dies immer so bleiben wird, muss allerdings offen bleiben. Auch diese Grössen unterliegen einer gewissen Veränderungsdynamik.

Die Problemübersicht zeigt, dass je nach Produktpalette, Potential des Zufallsrisikos und Grösse der Unternehmung zusätzliche Massnahmen der Risikofinanzierung notwendig sind, damit die Unternehmung jederzeit in der Lage ist, nicht versicherte Risiken oder gewisse Schadensspitzen selber tragen zu können. Es gilt also auch hier, durch «Überarbeiten» des Phasenplans den zusätzlichen Finanzbedarf zu ermitteln und entsprechende Vorsorge zu treffen, die von Rückstellungen bis hin zur konzerneigenen Versicherungsgesellschaft reichen kann. In diesem Vorsorgebereich wie auch bei der Festlegung der Versicherungs-Summendeckung überhaupt, zeigt die Praxis, wie schwierig es ist, das Quantitativ des Zufallsrisikos einigermaßen exakt einzuschätzen. Zusätzlich zu den internen Erkenntnissen muss daher, flankierend, auf Erfahrungszahlen sowie auf die Entwicklung der Gerichtspraxis und der Gesetzgebung zurückgegriffen werden, um zu einem objektivierten Summen- und Deckungsmodell zu gelangen.

Korrespondenzadresse:

Marcus Kiry, Dr. iur., Zentrale Funktion Recht, Bereich Versicherungen RE4,
Ciba-Geigy AG, 4000 Basel

Gesetzliche Anforderungen an die Lebensmittel und Qualitätssicherung aus der Sicht des Bundesamtes für Gesundheitswesen

Yvo Siegwart

Bundesamt für Gesundheitswesen, Abteilung Lebensmittelkontrolle, Bollwerk 27, CH-3001 Bern

Abstract

Foodstuffs and articles for daily use that are subject to food regulations must fulfill specific requirements. There are regulations concerning the composition, microbiological status, admissible foreign substances, packaging and labelling.

The extent of the specifications imposed on a foodstuff varies according to circumstances. This fact is exemplified by chocolate, pasteurized milk, margarine etc.

Food regulations aim at protecting the consumer from health damage and from misleading or deceiving products.

The law states the principles governing the efforts to reach the aim. It assigns legislative activities to the federal government and executive powers to the cantons. Quality assurance in the proper sense is left to the manufacturers who are responsible for compliance (with the law), notwithstanding the official food control.

Restrictions have been imposed also on products subject to the law on toxic substances. Regulations aim at controlling the turnover of toxic substances and at minimizing their possible risks.

Unter den Produkten, die im Rahmen dieser Vortragsreihe zur Diskussion stehen, nehmen die Lebensmittel und die weiteren der Lebensmittelgesetzgebung unterstellten Gegenstände, die sogenannten Verbrauchs- und Gebrauchsgegenstände, eine besondere Stellung ein.

Bei den meisten übrigen Produkten hat der Hersteller oder Verkäufer eine ziemlich grosse Freiheit in der Gestaltung und Anpreisung. Selbstverständlich muss er auch bei diesen, wie es uns die verschiedenen Referate dieses Tages gezeigt haben, die Qualität gewährleisten können, und er darf keine falschen Angaben machen oder gefährliche Gegenstände in Verkehr bringen. Die Überprüfung der einzelnen Produkte ist aber grösstenteils dem Käufer überlassen, der nötigenfalls auch den Verkäufer einklagen muss. Eine Klage von Amtes wegen findet normalerweise nicht statt.

Demgegenüber bestehen für Lebensmittel und die übrigen Gegenstände, die dem Lebensmittelgesetz unterstellt sind, genaue Vorschriften. Diese Produkte haben zahlreichen Anforderungen zu genügen, und die Art des Verkaufes sowie die Ausstattung der Verkaufsräume ist in vielen Fällen ebenfalls geregelt.

Das Ausmass der Eigenschaften, die ein Lebensmittel aufzuweisen hat, und der Bedingungen, die es erfüllen muss, ist natürlich von Fall zu Fall verschieden. So ist es begreiflich, dass ein Naturprodukt in seiner Zusammensetzung nicht so weitgehend definiert werden kann wie ein industriell hergestelltes Lebensmittel.

In Tabelle 1 sind die Vorschriften, die auf Grund der Lebensmittelgesetzgebung in Frage kommen können, zusammengestellt. Es ist daraus ersichtlich, wie vielfältig

Tabelle 1: Vorschriften für Lebensmittel

- Anforderungen an Räume und Einrichtungen
- Anforderungen an Personal
- Zusammensetzung (Zutaten und Zusatzstoffe)
- Mikrobiologischer Zustand
- Zulässiger Gehalt an Inhaltsstoffen, Rückständen und Verunreinigungen
- Verpackung
- Bezeichnung und Beschriftung
- Zulässige Gewichte
- Anpreisungen
- Verkaufsart und Verkaufsort
- Verkaufsfrist

die gestellten Anforderungen sein können und wie einschränkend sich diese gegebenenfalls für den Hersteller auswirken können. Die Praxis in dieser Beziehung soll an einigen typischen Beispielen erläutert werden.

Schokolade

Für dieses Lebensmittel bestehen Anforderungen in Bezug auf:

- Rohmaterialien
- Gehalte einzelner Bestandteile
- zulässige Zusatzstoffe
- notwendige Beschriftungen
- weitere Einschränkungen

Tabelle 2: Schokolade

Rohmaterialien

Kakaokerne, Kakaomasse, Kakaopulver, Zucker
eventuell Zusatz von Kakaobutter

Gehalt einzelner Bestandteile

Mindestens 35% fettfreie Kakaotrockenmasse und Kakobutter
davon mindestens 14% fettfreie Kakaotrockenmasse
und mindestens 18% Kakaobutter

Zulässige Zusatzstoffe

Gewisse Emulgatoren (z. B. 3 g/kg Lecithin)
Aromastoffe (natürliche, naturidentisch synthetisierte, 0,1 g/kg
Ethylvanillin)

Notwendige Beschriftung

Sachbezeichnung «Schokolade»
Deklaration der Bestandteile
Firmenbezeichnung des Herstellers oder Verkäufers

Einschränkungen

Nur verpackt verkäuflich
Nur Gewichte von 50, 100, 125, 150, 200, 250 und 300 g zulässig.

Tabelle 2 bringt die entsprechenden Vorschriften. Berücksichtigt man die Angaben unter Rohmaterialien und Gehalte einzelner Bestandteile, so erkennt man, dass Schokolade nebst Kakao sehr viel Zucker enthalten kann und in der Praxis auch enthält. Bei Milkschokolade kommt noch Milch hinzu. Zur Beschriftung aller verpackten Lebensmittel gehört seit dem 1. Januar 1980 die Deklaration der Bestandteile. Diese muss in mengenmässig absteigender Reihenfolge angegeben werden und würde bei Schokolade z.B. folgendermassen lauten: Zuckerarten, Kakobutter, Kakaomasse, Emulgator (Lecithin), natürliche und künstliche Aromen.

Die Beschränkung auf ganz bestimmte Gewichte ist eine Eigenart für gewisse Lebensmittel und beruht meistens auf früheren Notwendigkeiten oder langjährigen Traditionen.

Pasteurisierte Milch

Die Anforderungen an pasteurisierte Milch, die in Tabelle 3 aufgeführt sind, haben einen wesentlich anderen Charakter. So sind im Unterschied zur Schokolade die Behandlungsart, der mikrobiologische Zustand, die Verkaufsfrist und gewisse weitere Bedingungen des Verkaufs festgelegt. Die Tatsache, dass Milch, auch pasteurisierte Milch, ein verhältnismässig leicht verderbliches Lebensmittel darstellt, erklärt die Notwendigkeit der strengeren Vorschriften.

Tabelle 3: Pasteurisierte Milch

Rohmaterial

Vollmilch von Kühen

Behandlung

Nach einem zulässigen Pasteurisationsverfahren (z. B. Kurzerhitzung auf 72–75°C)

Mikrobiologischer Zustand

Keine Bakterien der Coligruppe
Keimzahl 50 000 pro cm³ bei der Abgabe an den Konsumenten nicht überschreiten

Verpackung

Kann nur abgepackt abgegeben werden

Notwendige Beschriftung

Sachbezeichnung «Milch pasteurisiert»
Firmenbezeichnung oder Marke des Herstellers oder Verkäufers
Vermerk «Kühl und vor Licht geschützt aufbewahren»
Angabe des letzten zulässigen Verkaufsdatums

Verkaufsfrist

Spätestens vierter Tag nach der Pasteurisation

Einschränkungen

Unter 5°C aufbewahren
Zur Herstellung Bewilligung notwendig

Margarine

Bei Margarine liegen, wie es Tabelle 4 zeigt, die Verhältnisse wiederum etwas anders. Die an dieses ehemalige «Ersatzprodukt» für Butter gestellten Anforderungen sind z. T. nur aus dieser Tatsache heraus zu verstehen. So bezwecken die notwendigen Beschriftungen sowie die Einschränkungen in Bezug auf Herstellungsräume, Form der Verpackung und unzulässige Hinweise eindeutig eine Abhebung von der Butter, um ja nicht an deren Stelle verkauft werden zu können.

Tabelle 4: Margarine

Gehalte einzelner Bestandteile

Mindestens 84 % Fett
Höchstens 0,1 % Salz (ungesalzene Margarine)
Höchstens 2 % Salz (gesalzene Margarine)

Zulässige Zusatzstoffe

Gewisse Farbstoffe
20 g/kg gewisser Emulgatoren (z. B. Lecithin)
Gewisse Antioxidantien (z. B. 2 g/kg Ascorbylpalmitat)
1 g/kg gewisser Konservierungsmittel (z. B. Natriumsorbat)
Aromastoffe (natürliche, naturidentisch synthetisierte)

Verpackung

Gemodelte Stücke nur in Würfelform

Notwendige Beschriftung

Sachbezeichnung «Margarine»
mit Buchstaben von mindestens 1 cm (bis 5 kg)
mit Buchstaben von mindestens 2 cm (über 5 kg)
Firmenbezeichnung oder Marke des Herstellers oder Verkäufers

Einschränkungen

Herstellung im gleichen Raum wie Butter verboten
Die Worte «Butter» und «Rahm» in der Sachbezeichnung verboten
Ausdrücke wie «Tafel-Margarine» oder «zum Brotaufstrich» usw. verboten
Verwendung von Ausdrücken und Abbildungen aus der Milchwirtschaft verboten

Eierteigwaren

Die wichtigste Forderung für Eierteigwaren (Tabelle 5) bildet der Gehalt an Ei, der mindestens drei normalen Eiern entsprechen muss. Es handelt sich dabei um eine Vorschrift, die, wie verschiedene andere, auf eine Verbrauchererwartung abgestützt ist. Unter diesen Umständen sind Anpassungen mit der Zeit nicht ausgeschlossen. Offenbar gibt es jetzt schon das eine oder andere Land, wo abweichende Eigehalte die Regel sind.

Hautcreme

Wie eingangs erwähnt, fallen auch andere Gegenstände als Lebensmittel unter die Lebensmittelgesetzgebung, so z. B. die Kosmetika. Bei diesen ist, wie Tabelle 6 zeigt, das Ausmass der Vorschriften etwas kleiner. Vor allem dürfen die Kosmetika keine Heilmittel sein und als solche

Tabelle 5: Eierteigwaren

Rohmaterialien

Weizenmahlprodukte
Eier

Gehalte einzelner Bestandteile

40 g Trockenvollei auf 1 kg Griess (150 g Eiergehalt)
max. 13% Wasser
max. 2% Salz

Zulässige Zusatzstoffe

Geschmackverstärker (z. B. Glutamat)

Notwendige Beschriftung

Sachbezeichnung «Eierteigwaren»
Deklaration der Bestandteile
Firmenbezeichnung oder Marke des Herstellers oder Verkäufers

Einschränkungen

Verwendung von anderen als Hühnereiern entsprechend bezeichnen
Zusatz von fremden Fetten oder Ölen kennzeichnen

Tabelle 6: Hautcreme (Kosmetikum)

Bestandteile

Auf die Haut wirksam, aber nur lokal
Gesundheitlich unschädlich

Beschriftung

Bezeichnung oder Marke einer Schweizer Firma
Nur Hinweise auf hygienefördernde Eigenschaften (keine Anpreisung krankheitsheilender oder prophylaktischer Wirkungen)

Einschränkungen

Bei Resorption keine innerliche Wirkung pharmakologischen Charakters
Gefässe max. 1% Blei und arsenfrei

angepriesen werden. Im übrigen verfügen die Hersteller in der Zusammensetzung ihrer Produkte über grosse Freiheit, mit der Einschränkung natürlich, dass sie keine gesundheitsschädlichen Stoffe anwenden dürfen.

Ess- und Trinkgefässe aus Ton

Auch Gefässe und Geräte, die mit Lebensmitteln oder mit dem Mund in Berührung kommen können, werden von der Lebensmittelgesetzgebung erfasst. Dabei spielt, wie aus Tabelle 7 ersichtlich, nicht die Zusammensetzung, sondern die mögliche Abgabe giftiger Stoffe aus solchen Gegenständen an darin aufbewahrte Lebensmitteln in erster Linie eine Rolle. Im aufgeführten Beispiel wird aus praktischen Gründen 4% Essigsäure als Simulanz für die am meisten gefährdeten sauren Getränke angegeben.

Die besprochenen verschiedenartigen Beispiele haben gezeigt, wie die Lebensmittelgesetzgebung in der Praxis zur Anwendung kommt. Man kann sich nun fragen,

Tabelle 7: Ess- und Trinkgefässe aus Ton

Einschränkungen

Abgabe an 4%ige Essigsäure nach 24 h Einwirkung bei 22°C ($\pm 2^\circ\text{C}$)

Flachwaren	Blei	1,0 mg/dm ²
	Cadmium	0,1 mg/dm ²
Hohlwaren (bis 1,3 Liter)	Blei	5,0 mg/l
	Cadmium	0,5 mg/l
Lippenrand (bei Trinkgefäss)	Blei	3,0 mg/dm ²
	Cadmium	0,3 mg/dm ²
Aussenfläche	Blei	100 mg/dm ²
	Cadmium	10 mg/dm ²

wofür alle diese Gebote und Verbote notwendig sind und ob sie nicht eine unberechtigte Einschränkung der Handelsfreiheit bedeuten.

Die Lebensmittelgesetzgebung hat folgende *Hauptziele*:

- den Konsumenten vor Gesundheitsschädigungen einerseits
- und vor Irreführung und Täuschung andererseits zu schützen.

Einige *Grundsätze*, die der Lebensmittelgesetzgebung den Stempel auferlegen, sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Wie aus dem Text entnommen werden kann, sind die darin aufgeführten Grundsätze von grosser Bedeutung bei der Auslegung und Handhabung der ganzen Lebensmittelkontrolle. So muss z. B. berücksichtigt werden, dass nur mit umschriebenen oder bewilligten Lebensmitteln gehandelt werden kann, dass andererseits aber die Lebensmittelkontrolle keinen Zugang zu den für private Zwecke hergestellten oder aufbewahrten Lebensmitteln hat.

Tabelle 8: Einige Grundsätze der Lebensmittelgesetzgebung

Die Lebensmittelgesetzgebung bezieht sich auf Gegenstände, die im Verkehr sind, d. h., zum Verkauf bestimmt sind und zu diesem Zweck oder in diesem Sinne hergestellt, gewonnen, verarbeitet, befördert, gelagert, ausgestellt, angepriesen und abgegeben werden.

- Es dürfen nur Lebensmittel in den Verkehr gebracht werden, die in der Lebensmittelverordnung vorgesehen sind.
- Alles, was nicht ausdrücklich erlaubt ist, gilt als verboten (Positivliste).
- Der Hersteller, Importeur oder Verkäufer ist verantwortlich, dass die Gegenstände, die er in Verkehr bringt, der Lebensmittelgesetzgebung entsprechen.

Als wichtigste *Gesetzeswerke* sind zu erwähnen:

- Das Bundesgesetz betreffend den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen, vereinfachend Lebensmittelgesetz genannt. Dieses stammt aus dem Jahr 1905 und befindet sich zur Zeit in Totalrevision.
- Die Verordnung über Lebensmittel und Gebrauchsgegenstände, vereinfachend Lebensmittelverordnung genannt. Dieses Werk ist in beständiger Revision zur Anpassung der Anforderungen für einzelne Lebens-

mittel an die sich wandelnden Herstellungsverhältnisse und Verbrauchergewohnheiten.

- Die eidgenössische Fleischschauverordnung, die die besonderen Vorschriften und Massnahmen auf dem Gebiet des Fleisches und der Fleischwaren regelt.
- Die kantonalen Vollziehungsverordnungen, die vor allem Organisations- und Verfahrensfragen in den einzelnen Kantonen festhalten.

Tabelle 9: Organisation der Lebensmittelkontrolle

Bund:	Gesetzgebung Grenzkontrolle Besondere Bewilligungen Anleitungen zur Kontrolle und Untersuchungsmethoden (Lebensmittelbuch)
Kantone:	Vollzug, d.h. Durchführung der Kontrollen im Landesinnern und Untersuchungen Gerichtliche Verfahren Massnahmen

Die grundsätzliche *Organisation der Lebensmittelkontrolle* geht aus Tabelle 9 hervor. Es besteht dabei eine genaue Aufteilung der Aufgaben zwischen Bund und Kantonen. Der den Kantonen übertragene Vollzug dürfte gewisse Unterschiede in der praktischen Durchführung von einem Kanton zum anderen mit sich bringen. Auf Grund der Tatsache, dass die Gesetzgebung gesamtschweizerisch gilt und dass bei Auslegungsschwierigkeiten sowie für gewisse besondere Bewilligungen der Bund zuständig ist, sind die Möglichkeiten unterschiedlicher Behandlung nicht sehr gross.

Im Titel des Vortrages ist auch die Rede von *Qualitätssicherung*. Nachfolgende Angaben und Überlegungen sollen dieses Problem in Bezug auf die besonderen Verhältnisse bei den der Lebensmittelgesetzgebung unterstellten Gegenständen beleuchten.

Im Grunde genommen trachtet die Lebensmittelkontrolle nur nach der Ungefährlichkeit der Lebensmittel und ihrer Echtheit in dem Sinne, dass sie nicht zur Irreführung und Täuschung führen. Ein den Anforderungen genügendes Lebensmittel kann deswegen aber noch nicht ohne weiteres als qualitativ wertvoll oder hochstehend gelten. Es ist zu bedenken, dass die Lebensmittelgesetzgebung in den meisten Fällen nur Mindestanforderungen und Höchstkonzentrationen aufstellt und sehr wenig über die, den Genuss bestimmenden Werte oder Eigenschaften aussagt. Der Ausdruck «Qualitätssicherung» trifft deshalb für die Lebensmittelgesetzgebung nur in einem extensiv ausgelegten Sinne zu.

Die zur Sprache stehende Qualitätssicherung ist noch in einer anderen Beziehung genauer zu erklären. Wenn auch die Organe der Lebensmittelkontrolle die im oben erwähnten Sinne verstandene Qualität überwachen, so tragen selbstverständlich nicht sie dafür die Verantwortung. Damit ist gemeint, dass die Hersteller und Verkäufer von Lebensmitteln nicht auf die Lebensmittelkontrolle abstellen können. Diese erfolgt aus begreiflichen

Gründen nur stichprobenweise und ersetzt in keinem Falle die eigene Sorge, Kontrolle und nötigenfalls analytische Überprüfung durch die Lebensmittelhersteller oder Verkäufer. Selbst die Tatsache, dass ein Lebensmittel über längere Zeit nicht beanstandet wurde, berechtigt noch nicht zur Annahme, dass dieses automatisch den Anforderungen entspricht. Im Falle der ausländischen Produkte trägt in erster Linie der Importeur die Verantwortung für die Übereinstimmung der importierten Ware mit den in der Schweiz geltenden Vorschriften. Zu diesem Zweck sichert er sich mit Vorteil vorgängig beim ausländischen Lieferanten ab.

Was nun die Qualität als eigentlichen Begriff für eine gute und wertvolle Ware anbelangt, versteht es sich von selbst, dass diese zu ihrer Erzielung meistens noch zusätzliche Anstrengungen und Kontrollen der Lebensmittelhersteller verlangt.

Zum Abschluss sei noch auf eine weitere Produktkategorie hingewiesen, die ebenfalls einer besonderen Gesetzgebung mit verschiedenen Auflagen und Beschränkungen unterstellt ist. Es geht dabei um die verschiedenen Produkte, deren Zulässigkeit, Handhabung, Beschriftung u.s.w. in der *Giftgesetzgebung* geregelt sind.

Das Ziel der Giftgesetzgebung ist zusammenfassend in der Tabelle 10 angegeben. Es soll also nicht, wie dies



Yvo Siegwart

war nach Abschluss seines Chemiestudiums an der Universität Freiburg zuerst in der Industrie tätig. So arbeitete er bei der Landis & Gyr in Zug, im Werk Widnau der Viscose Suisse Emmenbrücke und in der Fibres de verre S. A. in Lucens. Zwischendurch verbrachte er ein halbes Jahr in den USA, wo er sich an Forschungsarbeiten am Textile Research Institute in Princeton beteiligte. Im Jahr 1963 trat er in das Laboratorium der Urkantone in Brunnen ein und avancierte 1965 nach Erlangung des eidg. Lebensmittelchemikerdiploms zum Kantonschemiker der Urschweiz. 1980 übersiedelte er nach Bern, wo er seither als Vizedirektor am Bundesamt für Gesundheitswesen und Leiter der Abteilung Lebensmittelkontrolle amtiert. Von 1968 bis 1980 gehörte er dem Vorstand der schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie an und präsidierte diese von 1970 bis 1977. Während einigen Jahren vertrat er zudem die Schweiz in der Arbeitsgruppe «analytische Chemie» des Verbandes europäischer chemischer Gesellschaften.

Tabelle 10: Ziel der Giftgesetzgebung

1. Akute Vergiftungen verhindern (Anwender, Umgebung)
2. Langzeit-Auswirkungen verhindern
3. Umwelt schützen
4. Giftverkehr einschränken und in die Hände von Fachleuten legen (Giftklassen, Bewilligungen)

manchmal den Anschein macht, bloss bürokratisch reglementiert, sondern versucht werden, durch Massnahmen, zugegebenermassen mit z. T. bürokratischem Charakter, den Umsatz von giftigen Stoffen herabzusetzen und damit deren mögliche Folgen verschiedenster Art auszuschliessen.

Tabelle 11: Giftbeschriftung

Handelsname	*Giftklasse: 3
Anmelder	*BAG T Nr.: . . .
Anwendungsgebiet	Kalkentferner	
*Gehalt	20 % Phosphorsäure	
Verpackung	10 l Plastikkanister	
*Warnaufschrift	Giftig, ätzend, nicht einnehmen, Haut- und Augenkontakt vermeiden	
Schutzmassnahmen	Augen schützen, bei Haut- oder Augenkontakt sofort mit viel Wasser spülen	

Es kann an dieser Stelle nicht auf weitere Einzelheiten eingegangen werden. Tabelle 11 will aber noch wenigstens zeigen, wie die Beschriftung eines giftigen Stoffes aussehen kann. Besonders hervorzuheben ist die Angabe der Giftklasse, die ein Mass für die tatsächliche Giftigkeit darstellt und für die Einschränkungen im Verkehr ausschlaggebend ist. Ferner sind für die Anwender und die Leute, die mit dem Gift in Kontakt kommen könnten, die Warnaufschriften und die weiteren Schutzhinweise von grosser Bedeutung.

Im vorgegebenen Rahmen war es nicht möglich, das Thema der gesetzlichen Anforderungen an die Lebensmittel und der Qualitätssicherung auf diesem Gebiet erschöpfend zu behandeln. Die Erklärung der Grundsätze, nach welchen Lebensmittel und die übrigen der Lebensmittelgesetzgebung unterstellten Gegenstände kontrolliert und überwacht werden, sowie die Angaben über die Organisation und das Funktionieren der Lebensmittelkontrolle sollten dennoch die besonderen Verhältnisse bei diesen Produkten verständlich gemacht haben.

Korrespondenzadresse:

Dr. Yvo Siegwart, Bundesamt für Gesundheitswesen,
Abteilung Lebensmittelkontrolle, Bollwerk 27, CH-3001 Bern

Vorstellung der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Qualitätsförderung SAQ

Kurt Bär

Beratung und Schulung in Qualitätssicherung, CH-8708 Männedorf

Abstract

The aim of the «Swiss Association for the Promotion of Quality» is acquiring and spreading knowledge and techniques of quality assurance. It endeavours to accomplish this through arranging for meetings, publications and a many-sided program of training and instruction.

Wer ist die SAQ?

Die SAQ ist ein Verein im Sinne von Art. 60 ff. ZGB. Der Verein steht allen Personen und Institutionen offen, die sich in irgend einer Weise für seine Ziele interessieren und bereit sind, ihn in deren Erreichung zu unterstützen. Er setzt sich heute aus knapp 500 Mitgliedern verschiedenster Branchen sowie Institutionen zusammen. Neben den üblichen Vereinsorganen verfügt der Verein über eine Geschäftsstelle mit Sitz in Bern.

Was bezweckt die SAQ?

Die Ziele der SAQ sind die Erarbeitung, Einführung, Verbreitung, Förderung, Verbesserung und Anwendung

der Philosophie und Techniken der Qualitätssicherung. Es ist das Bestreben,

- die Qualität und Zuverlässigkeit von Waren und Dienstleistungen zu verbessern,
- die Kosten zu senken,
- die Produktivität zu erhöhen, um damit
- einen Beitrag zur Erhaltung der Konkurrenzfähigkeit zu leisten.

Bei der Verfolgung dieser Ziele hat die SAQ seit ihrer Gründung im Jahre 1965 ihr Leistungsangebot sukzessive ausgebaut. Sie hat den Wandel der Qualitätssicherung von ihrer Geburtsstunde an mitverfolgt und sich den neuen Bedürfnissen laufend angepasst (Abb. 1). Während noch in den sechziger Jahren die Probleme der Messtechnik und attributiven Stichprobenpläne im Vordergrund standen, gewannen in den folgenden Jahren neue Themen an Bedeutung. In den letzten 10 Jahren wurden u. a. folgende Problemschwerpunkte bearbeitet:

- Richtlinien für Qualitätsberichterstattung
- Technische Lieferbedingungen

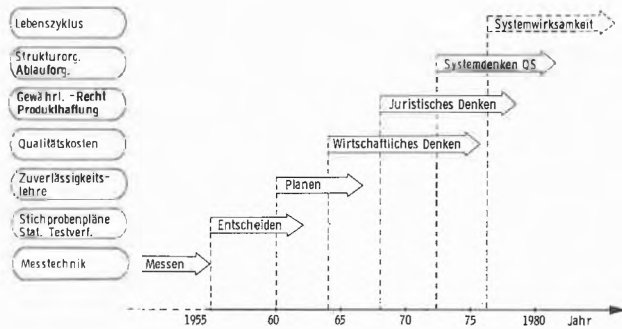


Abb. 1: Die Entwicklung des Qualitätswissens

- Attributive und variable Stichprobensysteme
- Qualitätskosten
- Dimensionelle Metrologie
- Lieferantenbewertung
- Selbstkontrolle
- Produkthaftungspflicht, Qualitätssicherung und Versicherungsschutz
- Qualitätssicherung in Klein- und Mittelbetrieben der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie
- Qualitätssicherung bei der Entstehung und Einführung neuer Produkte
- Verfügbarkeit und Instandhaltung von Produkten und Anlagen
- usw.

Im Verlaufe der Zeit wurden die meisten Elemente eines Qualitätssicherungssystems durch die SAQ bearbeitet. Sie wird auch zukünftig versuchen, neue Bedürfnisse rechtzeitig zu erkennen, geeignete Methoden zu erarbeiten, um die Ziele erfolgreich zu erfüllen. Obwohl die Qualitätssicherung in den letzten 25 Jahren eine enorme Entwicklung erfuhr und heute vieles zum Stand der Technik gehört, so warten schon wieder mannigfaltige Probleme auf Lösungen. Der immer härter werdende Konkurrenzkampf (z. B. Ferner Osten) wird heute nicht nur durch tiefere Preise, sondern vor allem auch durch immer höhere Qualität und Zuverlässigkeit angeheizt. Dies muss uns zu neuen Methoden herausfordern. Neue Methoden einführen bedeutet aber auch alte über Bord werfen. Dies wird Änderungen im Verhalten und in der Einstellung zur Arbeit erfordern.

Wie versucht die SAQ ihre Ziele zu erreichen?

Der Begriff «Arbeitsgemeinschaft» sagt bereits aus, dass die zu verfolgenden Ziele durch gemeinsame Arbeit erreicht werden sollen. Leider sind die aktiv mitwirkenden Firmen auch hier in der Minderzahl. Es wäre wünschbar, wenn mehr Firmen zu den Informationsgebern als nur zu den -nehmern gehören würden. Die Synergien könnten besser genutzt werden.

Die SAQ versucht mit folgenden Mitteln den Wissensstand zu erarbeiten und weiterzugeben.

- Erfahrungsaustausch an Tagungen, in Fach- und Arbeitsgruppen, an Round Table-Gesprächen, bei Exkursionen, usw.
- Erarbeitung von Methoden und Richtlinien innerhalb von Arbeitsgruppen
- Herausgabe von Schriften
- Herausgabe eines monatlichen SAQ-Bulletins
- Kontakte und Erfahrungsaustausch mit nationalen und internationalen Gremien
- Ausbildung in Qualitätssicherung
- Erarbeitung einer Qualitätssicherungsnorm

Ausbildungskonzept der SAQ

Qualitätssicherung ist grundsätzlich interdisziplinär. Ihre Methoden und Verfahren lassen sich in den meisten Branchen sinngemäss anwenden. Je nach Branche haben einzelne Elemente eines Qualitätssicherungssystems eine höhere Bedeutung, währenddem andere vernachlässigt werden können. Dies gestattet, das Ausbildungskonzept in Qualitätssicherung weitgehend branchenunabhängig aufzubauen. Dieses gliedert sich heute in verschiedene Blöcke. Diese sind auf die verschiedenen Zielgruppen abgestimmt wie Qualitätsprüfer, Qualitätstechniker, Qualitätsingenieure sowie Verantwortliche innerhalb des Qualitätsmanagements. Jeder Ausbildungsblock kann mit einem Diplom abgeschlossen werden, welches dem Absolventen attestiert, dass er die entsprechende Ausbildung in Qualitätssicherung absolviert und nachgewiesen hat.

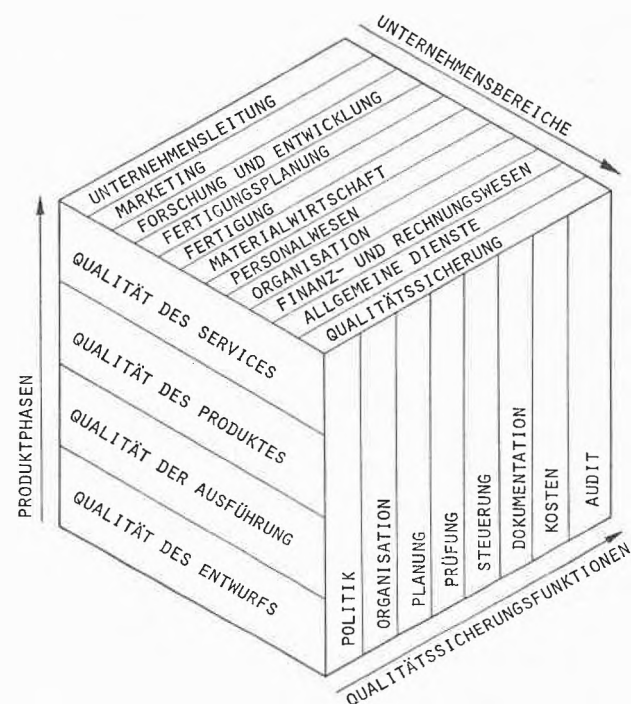


Abb. 2: Qualitätssicherungs-Modell

Die SAQ ist gegenwärtig damit beschäftigt, neben bereits bestehenden weitere Kurse für die welsche Schweiz vorzubereiten.

Das Ausbildungskonzept ist weitgehend abgestimmt mit der Deutschen Gesellschaft für Qualität (DGQ) sowie der Österreichischen Vereinigung für Qualitätsförderung (OEVQ). Durch diese Harmonisierung im deutschsprachigen Gebiet haben diese Diplome im Laufe der Zeit immer mehr an Bedeutung gewonnen.

Während sich bisher vor allem Personal der Prüf- sowie der Qualitätsabteilungen in den Methoden der Qualitätssicherung weiterbilden liess, werden zukünftig weitere Zielgruppen diesbezügliche Ausbildung erfahren müssen. Im Bewusstsein, dass Qualitätssicherung in allen Phasen der Produktentstehung durch alle Bereiche eines Unternehmens ausgeübt werden muss, ist eine breitere Streuung dieses Wissens zwingend (Abb. 2). So wird gegenwärtig ein Ausbildungsblock für Entwickler und Konstrukteure vorbereitet. Aber auch Arbeitsvorbereitung, Einkauf, Verkauf und weitere Abteilungen müssen die wichtigsten Methoden und vor allem die Zusammenhänge kennen. Insbesondere ist die Bedeutung der Qualitätssicherung dem Topmanagement näher zu bringen und sie vor allem als wirksames Mittel zur Gewinnverbesserung darzustellen (Abb. 3).

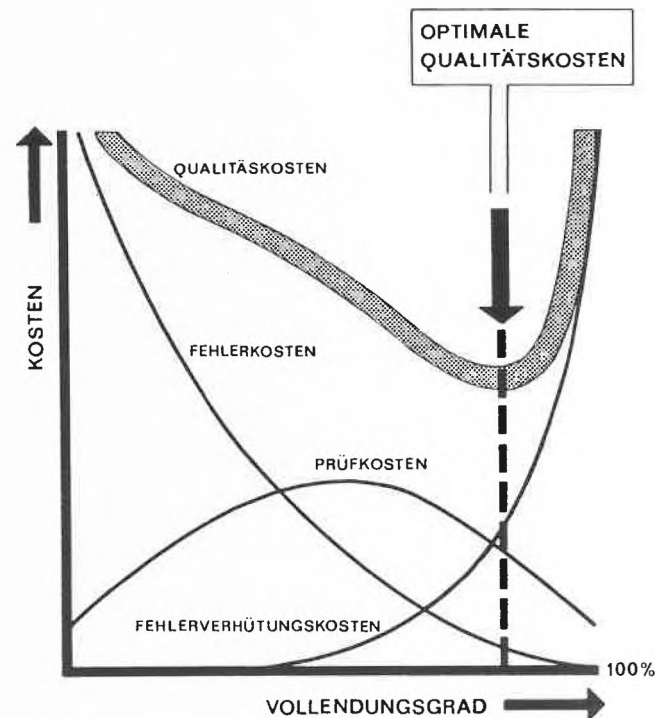


Abb. 3: Qualität ist teuer ...
... schlechte Qualität ist viel teurer!



Kurt Bär

El.-Ing. HTL, 15 Jahre Leiter der Qualitätssicherung bei Firma Cerberus, Sicherheitstechnik Elektronik in Männedorf. Ab 1981 eigenes Ingenieurbüro für Beratung und Schulung in Qualitätssicherung in Männedorf. Vorstandsmitglied der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Qualitätsförderung SAQ, Ressortleitung Schulung.

SAQ-Qualitätssicherungsnorm

Die SAQ hat eine QS-Norm erarbeitet, welche in den nächsten Monaten über die Schweizerische Normen-Vereinigung SNV zur Vernehmlassung gelangen soll. Sie soll im besonderen mittleren und kleineren Firmen die Basis geben für ein adäquates Qualitätssicherungssystem. Da diese Norm verschiedene heute bestehende internationale Normen abdeckt, wird erhofft, dass dadurch längerfristig die SAQ-Norm die nötige Bedeutung erlangt und von Überwachungsinstanzen anerkannt wird. Es wird gegenwärtig überprüft, ob und wie eine regelmässige Überwachung und Zertifizierung der die Norm erfüllenden Firmen erfolgen soll. Damit könnte vielleicht der Audit-Flut entgegengewirkt werden.

Korrespondenzadresse:
Kurt Bär, Beratung und Schulung in Qualitätssicherung,
CH-8708 Männedorf

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Wintertagung und Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Freitag, 19. Februar 1982

im Forschungszentrum Brown Boveri in Dättwil bei Baden.

- 10.30 Begrüssung durch Dr. *Rutishauser*, Präsident des SchV
Begrüssung durch Prof. Dr. *A. P. Speiser*, Chef der Konzernforschung Brown Boveri
- 10.45 Vorträge:
«Forschung bei Brown Boveri: Programme und Arbeitsweise»
Prof. Dr. *A. P. Speiser*, Chef der Konzernforschung
«Physik»
Dr. *C. Schüler*, Chef des Arbeitskreises Festkörperwissenschaften I
«Chemie»
Dr. *H. R. Zeller*, Chef des Arbeitskreises Festkörperwissenschaften II
«Metallurgie»
Dr. *G. H. Gessinger*, Chef des Arbeitskreises physikalische Metallurgie
«Ozon für die Chemie»
Dr. *M. Fischer*, Leiter der Entwicklung Ozon-Erzeugung
Diskussion
- 12.15 Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
- 12.45 Mittagessen im Personalrestaurant von Brown Boveri
- 14.15 Abfahrt mit Bus nach Turgi
- 14.45 Besichtigung der Elektronikfabrik Turgi
- 15.45 Rückfahrt nach Dättwil

Es wird ein Bustransfer Baden–Dättwil–Turgi–Dättwil–Baden organisiert.

Das Mittagessen kostet Fr. 20.– (inkl. Trinken). Das Mittagessen muss vorbestellt und vorausbezahlt werden.

Interessenten, die nicht Mitglieder des Verbandes sind, können das Detailprogramm beim Sekretariat von PD Dr. *H. Pfander*, Institut für organische Chemie der Universität Bern, Freiestr. 3, 3012 Bern, verlangen. (Tel. 031/654311). Mitglieder erhalten das Detailprogramm mit Anmeldekarten automatisch.

Jahresbericht 1981 des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Das auslaufende Jahr hat vielen Vorstands- und Kommissionsmitgliedern besondere Anstrengungen abgefordert. Dank hohem Einsatz unseres Teams konnten die Wintertagung und Generalversammlung vom 27. Januar 1981, das 7. Internationale Makromolekulare Symposium vom 21./22. Mai 1981 sowie die 8. ILMAC und das 6. «Schweizerische Treffen für Chemie» vom 29. September–2. Oktober 1981 gut vorbereitet und erfolgreich durchgeführt werden.

Nachfolgend sei auf einige bemerkenswerte Ereignisse und Schwerpunkte besonders hingewiesen.

1. Wintertagung und 62. Generalversammlung vom 27. Februar 1981 in Zofingen

Einer Tradition folgend, möglichst jedes zweite Jahr einen Industriebetrieb zu besuchen, nahmen wir die Einladung der Firma *Siegfried AG*, Zofingen, sehr gerne an. Aus der Tatsache, dass die Teilnehmerzahl überdurchschnittlich hoch war, konnte ersehen werden, dass sowohl die Wahl des Tagungsortes als auch des Generalthemas

Phytochemie – eine Tradition hat Zukunft

grosses Interesse fand. Nach einer freundschaftlichen Begrüssung durch den Direktionspräsidenten, Herrn Dr. *B. A. Siegfried*, stellte uns dieser seine Firma vor. Daran anschliessend sprachen die Herren Dr. *B. Siegfried*, Vizepräsident des Verwaltungsrates, *D. Turban*, *J. Stettler*, Dr. *H. Bernhard* und *R. Schlumpf* über Teilgebiete des obgenannten Generalthemas. (Siehe *Chimia* 35 (1981), 141.

Im Anschluss an das grosszügig gespendete Mittagessen und der 62. Generalversammlung benützte ein Grossteil der Tagungsteilnehmer die einzigartige Gelegenheit, die Entwicklungs- und Kontrollabors sowie die Produktionsstätten der gastgebenden Firma zu besichtigen. – Die Gesamtorganisation der Veranstaltung lag in den Händen unseres Vorstandsmitgliedes, Herrn *U. Girard* – Mitarbeiter der *Siegfried AG*. Diesem, und denen, welche uns den Betrieb zeigten und Erklärungen gaben, sei auch an dieser Stelle der allerbeste Dank ausgesprochen.

2. 62. Generalversammlung und Verleihung des «Preises des Schweizerischen Chemiker-Verbandes» 1980

Nach 13jähriger erfolgreicher Tätigkeit als Vorstandsmitglied und Präsident des Elektionsausschusses für den «Preis des SchV» trat zu unserem Leidwesen Freund Prof. Dr. *W. Simon*, ETHZ, zurück. Seine Dienste wurden gewürdigt und verdankt. Als Nachfolger konnte Prof. Dr. *D. Seebach*, ebenfalls ETHZ, gewonnen werden. Der Vorschlag fand den Beifall der GV. Von den übrigen Traktanden sei auf die schon vor angekündigte Erhöhung des ordentlichen Jahresbeitrages von Fr. 50.– auf Fr. 60.– hingewiesen. Für Studenten und Firmenmitglieder gab es keine Veränderungen. Die Versammlung akzeptierte die nach siebenjährigem Gleichstand teuerungsbedingte Anhebung des Beitrages einstimmig. – Mit grosser Aufmerksamkeit wurde auch die von Herrn PD Dr. *H. P. Pfander*, Universität Bern, Präsident unserer «Wissenschaftlichen Kommission», verfasste Ankündigung bevorstehender Grossveranstaltungen Kenntnis genommen (siehe *Chimia* 35 [1981], 160).

Im Anschluss an die Generalversammlung konnte Vorstands- und Elektionsausschuss-Mitglied, Herr Dr. *P. Rhyner*, Basel, zwei gleichbewertete Bewerber mit dem «Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes» auszeichnen. Es handelt sich um die Kollegen Dr. *M. Karpf*, Egliswil AG und Dr. *W. Graf*, Buchs AG (Laudatio *Chimia* 35 [1981], 161.

3. 7. Internationale Makromolekulare Symposium (MMS), 21./22. Mai 1981, Interlaken

In höchst verdankenswerter Weise wurde auch diese Tagung unter der bestbewährten Leitung von Herrn Prof. Dr. *H. Batzer*, Basel, vorbereitet und durchgeführt. Als Generalthema wurde bestimmt

Neue polymere Werkstoffe – Synthese und Eigenschaften

Aufgrund guter Beziehungen gelang es auch diesmal prominente Referenten zu gewinnen.

Traditionsgemäss konnte die Veranstaltung in einer fast fami-

liären Atmosphäre durchgeführt werden. Dank einem klug aufgebauten Programm blieb hinreichend Zeit für Diskussionen sowie zur Pflege persönlicher Beziehungen und für neue Begegnungen. – Interlaken hat sich einmal mehr als Tagungsstätte bewährt. (Siehe *Chimia* 35 [1981], 309).

Welch hohes Ansehen «unser» Freund, Prof. Dr. H. Batzer, in Fachkreisen geniesst, geht aus einer weiteren Auszeichnung hervor, die ihm im Berichtsjahr zuteil wurde. Anlässlich der Feier zum 100. Geburtstag von *Hermann Staudinger* vom 15. September 1981 in Hamburg konnte Herr Batzer aus den Händen des Präsidenten der GDCh, Prof. Dr. G. Wilke den «Hermann Staudinger Preis» entgegennehmen. Die Freude über diese hohe und wohlverdiente Ehrung ist auch in unseren Kreisen gross. Herzliche Gratulation!

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

Erstmals lag die Hauptverantwortung der Vorbereitungsarbeiten für die ILMAC in den Händen unseres Vorstandsmitgliedes, Herrn Prof. Dr. W. Richarz. Unter seinem Präsidium wirkten weitere Vorstandskollegen im Organisationskomitee mit. Es handelte sich um die Herren Dr. P. Rhyner, L. Scheck, beide CIBA-GEIGY, und den Berichtersatter sowie Herrn Prof. Dr. T. Gäumann, Vorsitzender der Kommission «Treffen».

Dank der grossen Anstrengung der MUBA konnte die Ausstellungsfläche nochmals leicht vergrössert werden. Eine markante Steigerung um 27% erfuhr die Zahl der ausstellenden Lieferwerke. Aus 27 Ländern zeigten 871 Hersteller ihre neuesten Produkte. – Eine Umfrage bei den Ausstellern wurde von 91% beantwortet. Aus dieser geht hervor, dass an der 1984 stattfindenden 9. ILMAC lediglich 2% nicht mehr teilnehmen wollen. *Ein wirklich stolzes und ermutigendes Resultat!*

Obwohl die Ausstellung auf Wunsch der Kunden von 5 auf 4 Tage verkürzt wurde, nahm die Besucherzahl nur unbedeutend ab, d. h. von 21 616 im Jahre 1978 auf 20 317.

Dem 6. Schweizerischen Treffen für Chemie standen wiederum ein Patronatskomitee von 17 befreundeten Fachorganisationen zu Gevatter. Federführend war traditionsgemäss unser Verband. Die Organisationsfäden liefen in den Händen unseres Vizepräsidenten, Prof. Dr. T. Gäumann, zusammen. Dem angestrebten Ziel, die verschiedenen «Chemischen Gruppierungen» unter einen Hut zu bringen, konnten wir einige Schritte näherkommen. Diesmal führten 5 Organisationen Fachtagungen durch, für welche ca. 700 Eintrittskarten verkauft wurden. Wie schon in früheren Jahren vereinigte die Vortragsreihe der «Schweizerischen Vereinigung diplomierter Chemiker HTL» (SVTC) die höchste Zuhörerschaft. Einmal mehr «bravo» Freund Leo Scheck, SchV-Vorstandsmitglied, und Deinem Team! (Siehe SWISS CHEM 3[1981], Heft 11).

Die Vorträge, die an dieser Tagung unter dem Gesamttitel «Qualitätssicherung und Produkthaftpflicht» gehalten wurden, finden sich in diesem Heft abgedruckt (*CHIMIA* 36 [1982] Seiten 18 bis 49).

5. Befreundete Organisationen

Das *Comité Suisse de la Chimie* (CSC) wird weiterhin von Herrn Prof. Dr. A. Dreiding präsiert. Das Postulat, die schweizerischen, wissenschaftlich tätigen Gremien einander näher zu bringen, d. h. die Aktivitäten zu koordinieren, besteht weiter. Vom SchV beteiligen sich an den «Vorstands»arbeiten Präsident, Vizepräsident und Dr. H. P. Stauffer, dieser auch als Verbindungsmann zur SNG, in dessen *Senat* er unsere Interessen vertritt. Da das CSC eine Sektion der IUPAC ist, sitzt auch Herr Dr. P. Rhyner, Mitglied der IUPAC-Industriekommission im CSC-Vorstand – gewissermassen «ad personam».

In den *DECHEMA-Föderationen* für *Chemie-Ingenieurwesen*, *Korrosion* und *Biotechnologie* waren wir in der Berichtsperiode durch die Kollegen Prof. Dr. W. Richarz, L. Scheck und Dr. H. Lüthy, Winterthur, vertreten.

1981 traten wir als Gründungsmitglied der neuen Organisation *Schweizerische Akademie der Technischen Wissenschaften* bei.

Als Vorstandsmitglied beteiligt sich Herr Dr. P. Rhyner an den Führungs- und Aufbauarbeiten. Herr Prof. Dr. W. Richarz, einer der Initianten der Akademie, ist Mitglied des «*Wissenschaftlichen Beirates*». Die «Akademie» kann als Parallelorganisation zur SNG betrachtet werden. Über deren vom Bundesrat gutgeheissenen Ziele wird demnächst in der *CHIMIA* berichtet.

6. CHIMIA

Über die uns beschäftigenden *Chimia*-Probleme wurde im Jahresbericht 1980 (*Chimia* 35 [1981], 34) ausführlich berichtet. Um unsere Fachzeitschrift weiterhin auf gutem Niveau erscheinen zu lassen, waren auch im Berichtsjahr finanzielle Zuschüsse aus dem für diesen Zweck bestehenden *Zeitschriftenfond* notwendig. Pro Mitglied betrug der «Zustupf» ca. Fr. 25.–! Dies ist jedoch nur deshalb möglich, weil wir auch dieses Jahr in der Lage sind, aus dem LIMAC-Reingewinn den Zeitschriftenfond aufzufüllen.

Wiederum haben unsere beiden Redaktoren, Herr Prof. Dr. H. Nitschmann und Herr Dr. H. P. Stauffer dafür gesorgt, einen sehr guten 35. Jahrgang zu gestalten. Den beiden Herren sowie Frau E. Remund, Redaktionssekretärin, wie auch der BAG-Equipe, Herrn H. Brunner, Herrn Chr. Müller, Frau Y. Staub-Ulrich und Frau E. Zellweger sei auch dieses Jahr der allerbeste Dank für ihren grossen Einsatz ausgedrückt.

Abgesehen von gewissen finanziellen Sorgen wird die *Chimia* gut betreut und sie ist durch die Umstellung auf modernste Druckverfahren in die Lage versetzt worden, die zur Verfügung stehende Druckfläche um über 5% besser auszunützen.

Über den 35. Jahrgang der *Chimia* erhalten wir von der Redaktion folgende statistische Angaben:

	1980	1981
Seitenzahl	530	504
Artikel total	65	64
(Forschung/Wissenschaft und Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen)		
Autoreferate von Einzelvorträgen	31	39
Tagungsberichte mit Autoreferaten	4	1
Buchbesprechungen	56	71

7. Max Lüthi Auszeichnung

Anlässlich der Generalversammlung 1982 wird erstmals die *Max Lüthi Auszeichnung*, Diplom, Medaille sowie Geldpreis verliehen. Es ist all denen, welche früher mit unserem verehrten, leider verstorbenen Ehrenpräsidenten zusammenarbeiteten, eine grosse Freude, nun alljährlich das Andenken an unseren Freund ins Gedächtnis von jungen, tüchtigen Chemikern rufen zu können.

Dem Preiskomitee, d. h. den Herren Dr. P. Rhyner, Dr. H. P. Stauffer und P. Koller sei für ihre Arbeit bei der Bewertung der eingegangenen Arbeiten herzlich gedankt.

8. Weiterbildungsseminar des SchV

Wie dem Jahresbericht 1980 zu entnehmen ist, hat eine unter der Leitung von Herrn U. Girard stehende Spezialkommission die Frage bearbeitet und zu einem guten Resultat geführt, wie man – ebenfalls in Zusammenhang mit Ehrenpräsident *Max Lüthi* – einen Weiterbildungskurs der sich hauptsächlich für Praktiker eignet gestalten könnte. Die Vorarbeiten sind soweit gediehen, dass die erste Veranstaltung dieser Art im Herbst 1982 im Raume Basel durchgeführt werden kann. Das vorgesehene Thema «Technologie – Prozessführung» verspricht viel. Nur schade, dass die Teilnehmerzahl beschränkt sein wird, sonst würde sich der Berichterstatter auch nochmals auf die Schulbank setzen.

9. Sekretariat und Quästorat

Da das 7. *Makromolekulare Symposium* durch die Sekretariate von Herrn Prof. Dr. H. Batzer (Frl. C. Kron) und Herrn PD Dr.

H. P. Pfander (Fr. B. Köchli und Frau R. Rohner) administrativ betreut wurde, kamen die Herren Sekretär Rechtsanwalt E. A. Dünkelberg und Quästor W. Burri ohne allzu grosse Überlastung durchs Jahr. Trotzdem hatten sie noch genügend zu tun – in gewohnt zuverlässiger Art und Weise erledigten sie ihre Pflichten. Dafür verdienen sie unseren besten Dank.

Vom Sekretariat liegt folgende Mitgliederstatistik vor:

Mitgliederbestand am 1. 12. 1980		1155
Eintritte	36	
Austritte		41
Todesfälle		8
abgereist		7
gestrichen		2
	36	58
Abnahme		22
Mitgliederbestand am 1. 12. 1981		1133

Zu unserem Leidwesen hat die Tendenz, auch beruflich «ungebunden» zu leben, auch in unseren Reihen nicht Halt gemacht. Trotz den Werbeanstrengungen unseres Aktuars, Herrn P. Koller, welche 36 Neueintritte brachten, haben wir einen Nettoverlust von 22 Mitgliedern zu verzeichnen.

Durch den Tod haben wir 1981 folgende Freunde verloren:
Walter K. Fuchs, dipl. Chem. HTL, Catembe (Mocambique)

Prof. Dr. Norbert Ibl, Zürich

Dr. R. Lehner, Blonay

Gottlieb Fritz Meyer, dipl. Ing. Chem., Rüslikon

Dr. Max Morgenthaler, Jogny

Rolf Schaich, dipl. Chem. HTL, Wattwil

Dr. Alexander von Solarisky, Minusio

Dr. Eugen Wyler, Küsnacht/ZH

10. Ausblick und Dank

Wie aus den bisherigen Ausführungen hervorgeht, wurde in der Berichtsperiode hart und erfolgreich gearbeitet. Weitere Veranstaltungen und Aktionen wurden erwähnt. Zur Bewältigung der auf uns zukommenden – selbstgewählten (!) – Aufgaben ist ein erneuter Einsatz unserer Kräfte notwendig.

Der Berichterstatter dankt nicht nur für hinter uns liegende Anstrengungen, sondern auch für die nie erlahmende Bereitschaft.

Mit recht freundlichen Grüssen

Feldbrunnen, Dezember 1981 Ihr Präsident: Max Rutishauser

Neues Mitglied

Pierre André Dufour, Dipl. Ing. Chem. EPF, rue du Midi 13, 1860 Aigle

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

Chronik

Ruzicka-Preis 1981

Der Schweizerische Schulrat hat den Ruzicka-Preis 1981 für Chemie und die silberne Ruzicka-Medaille an PD Dr. Richard Cherry, Oberassistent an der ETH Zürich in Würdigung seiner

ausgezeichneten Arbeiten auf dem Gebiet der Bestimmung der Proteinbeweglichkeit in viskösen Medien, insbesondere in Membranen verliehen. Dr. Cherry (42), gebürtiger Engländer, ist Leiter einer Forschungsgruppe Biochemische Spektroskopie am Laboratorium für Biochemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich.

Dr. Jean Druey, Basel zum 70. Geburtstag



Lieber Herr Dr. Druey, Am 4. Februar 1982 feiern Sie Ihren 70. Geburtstag. Es ist uns eine ganz besondere Freude, Ihnen im Namen des Chemikerverbandes zu diesem Ereignis herzlich zu gratulieren.

Ihr Beitrag zur Chemie – namentlich der pharmazeutischen Chemie – reicht von den Chemotherapeutica bis zur Erschliessung der Psychotherapeutica. Er hat Ihnen ein hohes Ansehen in unserer Disziplin, aber auch eine bedeutende Stellung in der Firma Ciba-Geigy

eingetragen. Für unseren Verband wohl noch wesentlicher als Ihre wissenschaftlichen Leistungen ist aber Ihre Tätigkeit auf dem Gebiet der Öffentlichkeitsarbeit für die Chemie zu werten. Durch zahlreiche Referate und Publikationen haben Sie es unternommen, die Anliegen unserer Wissenschaft einem breiten Publikum zugänglich zu machen. In einer Zeit, in der die Kritik an den Strukturen oft den Boden der Sachlichkeit verlässt, erscheint eine fundierte Information von besonderem Gewicht. Aber auch Ihre vielseitige Mitwirkung in nationalen und internationalen Gremien hat Ihnen und uns Einfluss auf die Entwicklung der Chemie als Disziplin erbracht.

Wir danken Ihnen herzlich für alle Beiträge, die Sie für unsere Anliegen durch Ihre Teilnahme geleistet haben. Ganz besonders möchten wir Ihnen für Ihr Mitwirken im Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, welchem Sie seit 1968 angehören, danken. In Ihrer konzilianter Art haben Sie es stets verstanden, unterschiedliche Meinungen auf einen angemessenen gemeinsamen Nenner zu bringen.

Wir wünschen Ihnen für die Zukunft weiterhin alles Gute.

Im Namen des Vorstandes des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.

Max Rutishauser, Präsident

Hochschulnachrichten

Universität Bern. Prof. Dr. Hans Koblet wurde zum vollamtlichen Extraordinarius für Biochemie, speziell Molekularbiologie befördert. – PD Dr. Michael Furlan wurde zum nebenamtlichen Extraordinarius für Biochemie, speziell Blutgerinnung ernannt. – Dr. Niklaus Tüller wurde zum Honorarprofessor für allgemeine pharmazeutische Chemie ernannt.

Universität Neuenburg. Prof. Dr. Werner Marty wurde zum Ordinarius für Anorganische Chemie befördert.

Universität Zürich. Prof. Dr. Andrea Vasella, bisher Assistenzprofessor an der Universität Freiburg, wurde zum Extraordinarius für Organische Chemie gewählt. – PD Dr. Hans Rudolf Bosshard wurde zum Assistenzprofessor für Biochemie an der Medizinischen Fakultät ernannt.

Dr. Karl Lendi, *venia legendi* für das Gebiet der «Theoretischen physikalischen Chemie.» – Dr. Peter Köhler, *venia legendi* für

das Gebiet der Biochemie mit besonderer Berücksichtigung der Parasiten-Biochemie an der Veterinär-medizinischen Fakultät. Prof. Dr. *Walter Heitler*, ehemaliger Ordinarius für theoretische Physik, ist am 15. November 1981 in seinem 78. Altersjahr gestorben.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Prof. Dr. *Joaachim Meissner*, Professor für Polymer-Physik, ist zusammen mit drei weiteren Wissenschaftlern der Annual Award 1981 der British Society of Rheology überreicht worden. Es ist dies seit Bestehen der Auszeichnung (1979) zum ersten Mal, dass jemand ausserhalb Grossbritanniens die Auszeichnung erhielt.

Zu Titularprofessoren wurden ernannt:

PD Dr. *Hans Dutler*, (1929) am Laboratorium für Organische Chemie. – PD Dr. *Volker Dietrich*, (1940) am Institut für Kristallographie und Petrographie.

Rücktritte:

Prof. Dr. *Klaus Müllen* als PD für das Gebiet «Organische Chemie» auf 1. Oktober 1981. – Frau Dr. *Gisela Henrici-Olivé* als PD für das Gebiet «Makromolekulare Chemie, insbesondere Reaktionsmechanismen» auf 1. April 1982.

Veranstaltungen

Inland

Chemische Gesellschaft Basel. 21. Januar 1982: Prof. Dr. *H. Ursprung* (Präsident ETH Zürich), Das Problem der Früherkennung in Bildungs- und Forschungspolitik. – 18. Februar 1982: Prof. Dr. *H. Bätzer* (Ciba-Geigy AG, Basel), Aspekte der makromolekularen Chemie. (Jeweils um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel.)

Berner Chemische Gesellschaft. 3. Februar 1982: Prof. Dr. *A. Dreiding* (Organisch-chemisches Institut Universität Zürich-Irchel), Ein computergerechtes Modell für chemische Strukturen. (Um 16.30 Uhr im Hörsaal 16 der Chemischen Institute, Erdgeschoss Nordblock, Freiestrasse 3, Bern.)

Biochemische Vereinigung Bern. 25. Januar 1982: Prof. Dr. *H. Jörnvall* (Stockholm), Strukturelle und evolutionäre Beziehungen zwischen Dehydrogenasen. – 5. Februar 1982: PD Dr. *W. Riesen* (Tiefenauspital Bern), Apolipoproteine: Struktur, Funktion und diagnostische Bedeutung. – 12. Februar 1982: Dr. *W. Birchmeier* (Max-Planck-Institut, Tübingen), Wege zur Aufklärung von Zellwechselwirkungen. – 19. Februar 1982: Prof. Dr. *M. Liefländer* (Universität Regensburg), Zur Biochemie der Proteolipide. (Jeweils um 16.30 Uhr im Hörsaal des Med.-chem. Institutes, Bühlstrasse 28, 3012 Bern.)

Société Chimique de Genève. 3. Februar 1982: Dr. *François L'Eplattenier* (Ciba-Geigy AG, Basel), Perspectives de la recherche en chimie. (Um 17.30 Uhr im Auditoire A-100, Sciences II, 30, Quai Ernest-Ansermet, 1200 Genève.)

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 3. Februar 1982: Prof. Dr. *J. R. Huber* (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Laser Applications in Chemistry. – 17. Februar 1982: Prof. Dr. *M. Moo-Young* (University of Waterloo, Canada), Biotechnology and process innovation. (Jeweils um 17.15 Uhr im Auditoire C, Collège propédeutique, Université de Lausanne-Dorigny.)

Chemische Gesellschaft Zürich. 27. Januar 1982: Prof. Dr. *A. Müller* (Universität Bielefeld), Übergangsmetall-Schwefel-Komplexe und -Cluster sowie ihre bioanorganische Relevanz. – 3. Februar 1982: Prof. Dr. *H. Kagan* (Laboratoire de Synthèse Asymétrique, Université de Paris-Sud centre d'Orsay), Asymmetric Hydrogenation with Chiral Rhodium Complexes: Synthetic Aspects and Stereochemical Problems. – 10. Februar 1982: Prof. Dr. *H. Primas* (Laboratorium für Physikalische Chemie,

ETH Zürich), Chemie und Komplementarität. (Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal CAB D2 des Chemiealtbaus der ETH, Universitätsstrasse 6, 8092 Zürich.)

Kolloquium für Photographie und Bildverarbeitung. 21. Januar 1982: Dr. *H.-J. Keller* (Anatomisches Institut der Universität Bern), Real time Bildverarbeitung mit VAP, einem schnellen Video-Array-Processor. – 4. Februar 1982: Dr. *Ph. Crane* (European Southern Observatory (ESO), München), Astronomical Image Processing. – 18. Februar 1982: Dr. *L. Canzek* (Gretag AG, Regensburg), Kompakte katadioptrische Objektive. Eine neue Entwicklungsrichtung. (Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C3, Clausiusstrasse 26, Zürich.)

Jahrestreffen 1982 der Verfahrens-Ingenieure Einladung zur Vortragsmeldung

Ort und Zeit:

Basel, 29. September bis 1. Oktober 1982

Veranstalter:

GVC, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen gemeinsam mit

FVC, Fachgruppe für Verfahrens- und Chemieingenieur-Technik im Schweizerischen Ingenieur- und Architekten-Verein

Vortragsmeldung:

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

Grosses Interesse besteht auch an Übersichts-vorträgen. Sie sollen für Teilgebiete der Verfahrenstechnik den publizierten Stand der Technik zusammenfassen, kritisch bewerten und in einer benutzerfreundlichen Art darstellen. Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, dass nicht nur über eigene Arbeiten berichtet wird.

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

Kurzreferat:

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

Einsendeschluss der Vortragsmeldungen:

15. Februar 1982

Die Vortragsmeldungen sind an folgende Adresse zu richten:

Geschäftsstelle der GVC, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Graf-Recke-Strasse 84, Postfach 1139, D-4000 Düsseldorf 1

Annahme der Vorträge:

Über die Annahme der Vorträge entscheidet ein Programmausschuss.

Endgültiges Programm:

Mit dem Erscheinen des endgültigen Programms ist voraussichtlich im Juni 1982 zu rechnen. Weitere Auskünfte über die Tagung erteilt die Geschäftsstelle der GVC.

Erster europäischer Workshop HPLC und elektrochemische Detektion

Am 24./25. sowie am 27./28. Mai 1982 organisiert die Firma Bioanalytical Systems Inc. Westlafayette, Indiana USA, in Zürich den ersten europäischen LCEC Workshop mit Referenten aus USA und Europa.

Der Zweck des Symposiums dient dem formellen und informellen Erfahrungsaustausch auf den Gebieten Probenvorbereitung, Wahl der chromatographischen Bedingungen sowie Datenauswertung. Typische Einsatzgebiete der LC/EC so z. B. die Neurochemie, klin. Chemie, Pharmazie, Lebensmittelkontrolle, Umweltschutz werden zur Sprache kommen. Beiträge von 20–30 Minuten Dauer oder Poster-Vorträge können bei der nachstehenden Adresse angemeldet werden. Die Konferenzsprache ist englisch. Der Kostenbeitrag von Fr. 250.– beinhaltet zwei Mittagessen, Pausengetränke und ausführliche Kursunterlagen (jedoch nicht Nachtessen und Übernachtung). Anmeldung für die Teilnahme sowie Anforderung des provisorischen Programms bei der Firma:

Paul Bucher, Analytik und Medizintechnik,
Arabienstrasse 7, 4059 Basel, Tel. 061/35 28 18

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.

Die Anmeldefrist für den Nachdiplomkurs 1982 läuft am 30. April 1982 ab.

Eine detaillierte Broschüre kann bei folgenden Adressen verlangt werden:

- Institut für Gewässerschutz und Wassertechnologie
c/o EAWAG, 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.

Cours de chimie analytique de l'environnement (pour post-gradués) à l'Université de Genève

du 26 avril 1982 à fin mars 1983

Inscription: jusqu'au 15 mars 1982

Renseignements:

Département de Chimie minérale et analytique, secrétariat, Sciences II, CH-1211 Genève 4, Tél. 022/21 93 55 (int. 8143).

Ecole polytechnique fédérale de Lausanne

Journées des matériaux
9 et 10 mars 1982

Thème:

Effets de l'environnement sur le comportement des matériaux

Programme définitif et carte d'inscription à demander à:

Prof. H. H. Kausch, Département des Matériaux, 34, chemin de Bellerive, CH-1007 Lausanne, Tél. 021/47 29 55.

Buchbesprechungen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Sn-Organotin Compounds. Part 8: Organotin Iodides. Organotin Pseudohalides. Editor: *Hubert Bitterer*. 1981. 9 ills. XII + 226 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis DM 677,-.

Die Einsatzmöglichkeiten von zinnorganischen Verbindungen als Katalysatoren in der Polymerchemie sowie ihre biocid Wirkung haben zu einem rapiden Anwachsen der Publikationen über diese Substanzen geführt. Diesem Umstand hat das Gmelin-Institut mit einer speziellen Serie über zinnorganische Verbindungen Rechnung getragen. Der soeben erschienene achte Band behandelt die Organozinn-Jodide und -Pseudohalogenide. Die Präsentation der Daten zu Verbindungsgruppen und Einzelsubstanzen erfolgt nach dem bekannten Gmelin-Schema. Hervorzuheben ist eine Zusammenstellung der einschlägigen Literatur auf den ersten paar Seiten sowie ein Formelregister als Abschluss des Bandes.

A. Ludi

Kunstwerke chemisch betrachtet

Materialien, Analysen, Altersbestimmung. Von *J. Riederer*. 1981. 35 Abb., 50 Tab. IX + 191 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Geheftet DM 34,80.

Jeder gebildete Mensch interessiert sich für kulturgeschichtliche Belange und so auch jeder Chemiker. Umgekehrt gilt es aber auch heute noch als durchaus salonfähig, von Chemie nichts zu verstehen. Allerdings hat seit Anfang des 19. Jahrhunderts, und in rapide ansteigendem Tempo seit rund 20 Jahren, der Kreis derjenigen Liebhaber und Wissenschaftler aus kulturgeschichtlichen Fachrichtungen zugenommen, die sich um Chemie im Zusammenhang mit Kulturgütern kümmern. Restauratoren und Museumssachverständige stehen da zuvorderst, indem sachgemässe Wiederherstellung und Aufbewahrung von Kunstgütern nicht ohne Chemie möglich ist. Für diese Kreise, aber auch für ein weiteres Publikum hat Josef Riederer in einem handlichen Büchlein zusammengestellt, was an Methodik und auch an Ergebnissen auf den verschiedensten Gebieten (Metalle, Holz, Steine, Pigmente usw.) heute bereits vorliegt. Die Methoden werden nur knapp vorgestellt, da diese ja in der Spezialliteratur besser studiert werden können. Das Hauptgewicht liegt auf den jeweiligen Anwendungen, wobei es der Autor versteht, in knappen Zügen die wesentlichen Zusammenhänge aufzuhehlen. Ein solches Unterfangen erfordert enzyklopädische Kenntnisse, und keiner wäre dazu besser befähigt als Josef Riederer. Der Autor hat zunächst in München am Doerner-Institut und anschliessend im Rathgen-Laboratorium der Berliner Museen selber wesentliche Beiträge auf dem Gebiet der Archäometrie geleistet. Dass er sich die Mühe genommen hat,

das verfügbare Wissen einmal auf übersichtlichem Raum zusammenzustellen, ist lobenswert. Vereinzelt kleine Mängel treten neben diesem Verdienste vollständig in den Hintergrund. Die Lektüre dieses Büchleins kann jedenfalls allen, die sich «gebildet» nennen, sehr empfohlen werden. *R. Giovanoli*

Sprache und Begriffsbildung im Chemieunterricht

Von *Günter Vollmer*. 1980. VI + 168 Seiten. Verlag Moritz Diesterweg Frankfurt a.M./Berlin und München und Verlag Sauerländer Aarau/Frankfurt a.M./Salzburg. Broschiert Fr. 28.-.

In diesem Buch geht es um Metachemie, genauer um Worte, die in der Chemie gebraucht werden. Wie in anderen deskriptiven Wissenschaften, so ist auch in der Chemie die Induktion von erwiesenen Tatsachen her wichtiger als die Deduktion von mathematischen Modellen, die in der Physik besonders wichtig ist.

Der Autor analysiert das Vokabular von drei recht unterschiedlichen Sprachen: 1. Labor- oder Workshop Jargon; 2. Unterrichtssprache und 3. Sprache der wissenschaftlichen Theorie. Beziehungen dieser drei Sprachen zur alltäglichen Umgangssprache werden aufgezeigt.

Die Reihenfolge der drei Sprachtypen ist auch weitgehend eine chronologische, indem die Entstehung der zwei ersten Typen wohl meist zuerst erfolgte. Will man die chemische Literatur verstehen, so ist es wichtig zu realisieren, wie kurzlebig eine Nomenklatur meist ist und dass gewisse Worte wie z. B. Lanthanoide oder Sulfate (IV) oft wenig Erfolg während der für solche Worte typischen Lebensdauer hatten.

Die Analyse von Begriffen wie *Säure*, *Salz* oder *Metal* ist ausgezeichnet gelungen.

Die wenigen Fehler scheinen auf Seite 65 konzentriert zu sein: Ein physikalisches Metall hat eher eine mit steigender Temperatur abnehmende Leitfähigkeit (auch Legierungen und viele stöchiometrische Verbindungen mit definierten Kristallstrukturen sind im physikalischen Sinne Metalle), während chemischer Metallcharakter eher mit einem bestimmten Oxydationsgrad zusammenhängt; so sind z. B. Cr(III) und Mn(II) metallisch, nicht aber Cr(VI) und Mn(VII). Ferner ist zu sagen, dass die chemische Nicht-transmutierbarkeit von Sauerstoffatomen sich aus der Kernladung (8 mal diejenige des Protons) ergibt, ganz unabhängig von der derzeitigen Interpretation, dass die Zahl der *u*-Quarks 12 plus halb soviel *d*-Quarks sei.

Die Behandlung von intentionellen (alle rothaarigen Meerfrauen haben rote Haare) und extentionellen (alle Erbiumsalze von farblosen Anionen sind hellrot) Klassifikationen der Mengenlehre, von «toten Metaphoren» und des Denkprozesses bei Kindern und Neophyten ist bemerkenswert.

Die 142 Referenzen sind sehr nützlich und wohl für die meisten Chemiker neu.

Das Buch kann besonders allen Chemie-Lehrern empfohlen werden; die Hauptversuchung für Pädagogen ist es doch, eher einfache als wahre Darstellungen zu bevorzugen.

C. K. Jørgensen

Chemie aktuell

Von Dr. *Edith Schenk*. 1981. 292 Seiten mit zahlreichen Abb., Verlag Dr. Felix Büchner, Hamburg. Preis DM 27,80.

Das vorliegende Lehrbuch richtet sich an Leser ohne Vorkenntnisse in Chemie. In der Schweiz dürfte es sein Verwendungsbereich vor allem an Sekundar- und Berufsschulen finden.

Der Inhalt ist gegliedert in die Teile «Allgemeine und anorganische Chemie», «Organische Chemie» und «Ausgewählte Themen». Unter dem letzten Titel sind einzelne Spezialgebiete (u. a. Redoxverfahren, Wasserhärte) subsummiert. An Stelle des für ein Schulbuch irrelevanten Kapitels über Teiglockerungsmittel hätte man sich eher einen Beitrag über Korrosion/Korrosionsschutz gewünscht.

Erfreulich sind das Einhalten der IUPAC-Nomenklaturregeln («Ethen»), der saubere Aufbau, die klare Sprache, die dem Anspruchsniveau des Zielpublikums entsprechen dürfte. Positiv fallen die vielen Hinweise auf Toxizität und Umweltbelastung einzelner Chemikalien auf. Sehr zu begrüßen ist auch die Absicht der Autorin, den Leser und wahrscheinlichen Laien mit Modellvorstellungen in der Chemie (Atombau) bekannt zu machen.

Das induktive Vorgehen der Autorin wird durch eine geschickte grafische Gestaltung unterstützt: der Weg vom Versuch zur allgemeinen Feststellung, über Tabellen bis hin zu den Kontrollfragen und zur Zusammenfassung am Schluss jedes Abschnittes wird durch farbliche Hervorhebungen deutlich gezeichnet. Als didaktischer Lapsus ist es anzusehen, dass Ammoniak im Kapitel 8.4. «Wichtige Säuren» behandelt wird.

Das Buch stellt jedoch – nicht zuletzt der vielen Schülerversuche wegen – eine echte Bereicherung des auf diesem Niveau nicht gerade breiten Angebots dar. *Th. Fuhrer*

Methoden der Analytischen Chemie

Band 2: Nachweis- und Bestimmungsmethoden, 1. Teil. Von *Rudolf Bock*. 1980. Ca. 300 Seiten mit 239 Abb. und 75 Tabellen. Verlag Chemie Weinheim/New York. Preis DM 64,-.

Vom Klappentext entnehmen wir: «Der vorliegende Band ist den Bestimmungsmethoden gewidmet; er erscheint in 2 Teilen. Teil 1 enthält neben allgemeinen Kapiteln zur Genauigkeit, Bewertung und Verbesserung von Analysemethoden sowie einem Kapitel über Datenverarbeitung in der Analytik vor allem diejenigen Bestimmungsmethoden, die auf der Messung von elektromagnetischer Strahlung beruhen. Es werden im einzelnen abgehandelt Absorptionsmethoden (Röntgenstrahlung, Atomabsorption, Mikrowellenabsorption, UV-, IR-, NMR-, ESR-Spektroskopie u. a.), Emissionsmethoden (Gamma-Strahlung, Spektralanalyse, Flammenphotometrie, Atomfluoreszenz-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzanalyse u. a.) sowie Analysemethoden aufgrund von Streuung, Brechung, Reflexion und Drehung der Polarisationssebene von Licht.»

Es ist dies ein erstaunlich weitgreifendes Unterfangen, wenn man in Betracht zieht, dass hier der dritte Band zur Analytik vorliegt, der vom gleichen Autor allein verfasst wurde. Bei der Durchsicht des Stoffes und der Beispiele trifft man überall auf die grosse praktische Erfahrung und die immense Literaturübersicht des Verfassers. Das Buch kann auch dem erfahrenen Analytiker viele Anregungen vermitteln, scheint aber seinem Charakter nach als Lehrbuch weniger geeignet. Zu viele Methoden sind nur skizzenhaft aufgezeichnet, ohne dass man genügend Information findet, um im speziellen Fall die Grenzen oder Möglichkeiten eines Verfahrens abschätzen zu können. Als Stichworte in diesem Zusammenhang seien erwähnt: Fehlerfortpflanzung, NMR (wo die Einheit Gauss durch Tesla zu ersetzen wäre), Molekülspektren im UV und im Sichtbaren usw. Alles in allem, ein Buch, das eher dem in der Praxis tätigen Chemiker, der sich über den derzeitigen Stand der Analytik informieren möchte, bestens empfohlen werden kann.

H. Stauffer

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher

(Keine Besprechung)

Nature, Aim and Methods of Microchemistry. Proceedings of the 8th International Microchemical Symposium. Ed. by *H. Malissa*, *M. Grasserbauer*, *R. Belcher*. Springer-Verlag Wien/New York.

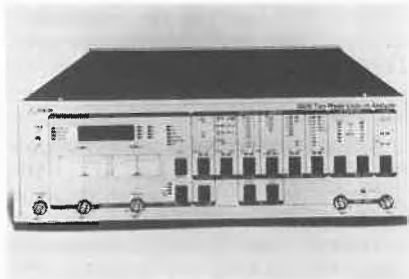
Bioproszesstechnik. Berechnungsgrundlagen der Reaktionstechnik biokatalytischer Prozesse. Von *Anton Moser*. Springer-Verlag Wien/New York.

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Neue programmierbare Lock-In's

Die neuen Modelle 5205 und 5206 von Princeton Applied Research (P.A.R.), führender Hersteller von Lock-In Analyzern und Amplifiern, zeichnen sich durch hohe Empfindlichkeit (100 nanovolt Vollanschlag!) im Frequenzbereich 0,1 kHz aus. Sämtliche Funktionen lassen sich über GP-IB oder RS-232 (V-24) ansteuern; so ergibt sich mit dem von uns ebenfalls vertriebenen Hewlett-Packard HP-85 eine automatische, programmierbare Messstation.



Eine weitere Spezialität dieser Lock-In's ist die automatische Phase sowie Bereichsuche und -auswahl.

Sind Sie an einer Dokumentation interessiert, retournieren Sie uns bitte beigelegte Antwortkarte. **Leserdienst 15**

Anwendungsfreudiger, preiswerter Computer/Integrator von LDC

Computer/Integrator in Basic programmierbar, mit Standardprogrammen für HPCL, GPC, GC ausgerüstet, ermöglicht die einfache Erfassung und Auswertung



ihrer anfallenden Daten in der Chromatographie. Erhältlich mit Floppy Disk (1 M byte Speicher) oder Magnetbandkassetten sowie 6 zeitgesteuerte Ausgängen, so dass eine grosse Flexibilität in der Anwendung gegeben ist. Für weitere Fragen stehen Ihnen unsere Spezialisten gerne zur Verfügung. Sind Sie an einer Dokumentation interessiert, retournieren Sie uns bitte die beigelegte Antwortkarte. **Leserdienst 16**

Carboxylic Acid Analyzer S-14 Der erste Carbonsäure-Analysator

Obwohl Analysen von Carbonsäuren längst in vielen Laboratorien (Lebensmittel, Klinische- und Wasserschutz-Labors) durchgeführt werden, ist bis heute keine optimale Methode vorhanden. Die organischen Säuren müssen derivatisiert werden, damit sie gaschromatographisch aufgetrennt werden können. Dieser zeitraubende Arbeitsprozess konnte dann durch den Einsatz von Flüssigkeitschromatographen eliminiert werden. Die LC-Technik lässt jedoch bezüglich Sensitivität zu wünschen übrig.



Die neue, kolorimetrische Methode ist substanzspezifisch und sehr sensitiv, können doch Carbonsäurekonzentrationen im unteren Normalbereich noch sicher nachgewiesen werden. Die Säuren werden auf einer 50 cm langen Anionenaustauscher-Kolonnen aufgetrennt und mit geeigneten Reagenzien in eine spezifische Farbreaktion transformiert und bei 530 nm ausgemessen. Die meisten Problemlösungen können nach Ausfällung der Proteine und anschliessender Filtration direkt eingespritzt werden. Mit dem Autosampler (36 Proben) kann das System automatisiert werden. **Leserdienst 17**

Durchstimmbare Laser zu attraktiven Preisen

Die PRA-Farbstofflaser LN 102 und LN 104 bestreichen den Bereich 357 bis 800 nm. Sie sind wie die bewährten Stickstofflaser der gleichen Firma (die bereits in grosser Stückzahl im Einsatz stehen), ausserordentlich kompakt und preiswert: Der Farbstofflaser liegt je nach Ausführung



bei sFr. 10000.-, der Stickstofflaserbereich ca. sFr. 20000.-. Weitere interessante Details sind die kurze Pulsdauer von 50 bis 200 p/sec. sowie die hohe Repetitionsrate bis 100 pps. Sind Sie an einer Dokumentation interessiert, retournieren Sie uns bitte die beigelegte Antwortkarte. **Leserdienst 18**

Taschen-pH-Meter

Das neue Taschen-pH-Meter CG 727 ist das leistungsfähige Analog-pH-Meter, mit dem Sie überall genau und sicher messen können.

Mit dem kleinen handlichen CG 727 bekommen Sie ein netzunabhängiges Messgerät für pH und mV, das in seiner Leistung viele «ausgewachsene» Geräte übertrifft.

Der grosse Eingangswiderstand und der niedrige Eingangsstrom sowie die geringe Drift sorgen dafür, dass Ihre Messungen zuverlässig und genau werden, im Feld wie im Labor.

Das hochwertige Drehspulinstrument ist spannbandgelagert und so robust, wie Sie es draussen brauchen. Der zusätzlich gespreizte pH-Messbereich und die Spiegelskala mit 80 mm Skalenlänge erleichtern das Ablesen Ihrer Messwerte.

Für die Registrierung der Werte ist das CG 727 mit einem Schreiber Ausgang ausge-

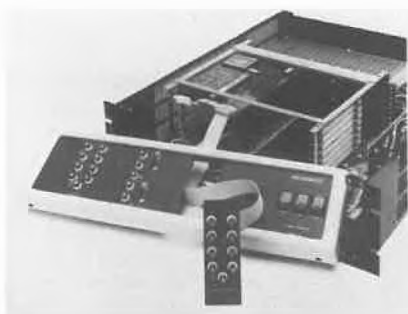


stattet. Besonders preisgünstig ist das CG 727 in der Komplett-Ausstattung mit einer Glaselektrode in Laborqualität, gebrauchsfertigen Pufferlösungen, Elektrolytlösung und Messbechern.

Leserdienst 19

Lab-Datex: der leistungsfähigste Messwert- und Laborcomputer

Das Anbringen von D/A 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, Rasch- und Linearitätsprobleme u. a. m. 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-Befehlen zur Steuerung 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, sofern 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!

Eine Dokumentation erhalten Sie durch Ankreuzen der Kennziffer. Sind Sie an einer Dokumentation interessiert, retournieren Sie uns bitte die beigelegte Antwortkarte.

Leserdienst 26

Automatisches Strecken- und Biegen von Glaskapillarsäulenenden

Das gleichmässige Strecken- und Biegen von Kapillarsäulenenden stellte bis heute ein echtes Problem dar.



Wegen der zu hohen und ungleichmässigen Bearbeitungstemperatur traten sehr oft Glasdeformationen, häufig verbunden mit einer Pyrolyse des Säulenfüllmaterials auf. Die Glasoberflächen mussten nach jedem Arbeitsprozess neu deaktiviert werden. Eine neue, einfache Lösung bietet die «Automatic Electrical Glass Bend- and Endstraightening Machine» GESM 102-20. Die Säule wird mit vergleichsweise niedriger, genau kontrollierbarer Streck- und Biegetemperatur und mit hoher mechanischer Kraft bearbeitet. Das Glas wird also bei niedriger Viskosität gehalten. Deshalb können die meisten Glaskapillarsäulen nach Beendigung des Streck- und Biegeprozesses sofort für analytische Trennungen eingesetzt werden.

Leserdienst 27

Varian stellt ein neues AA-Spektralphotometer vor: Analyse von bis zu 12 Elementen pro Probe

Auf dem neuen Atom-Absorptions-Spektralphotometer-System AA-975 von Varian können bis zu 12 Elemente pro Probe einer Messreihe ohne Aufsicht analysiert werden. Dank verringertem Bedienungsaufwand wird so die Produktivität im Labor erheblich gesteigert.

Der Benutzer bestimmt für jedes Element optimale Betriebsbedingungen und spei-



chert sie auf der eingebauten Diskettenstation ab. Zu diesen Bedingungen gehören beispielsweise optische Parameter, Gasregelungswerte, Datensystem-Befehle sowie alle Eingaben für den Probenwechsler oder für das Graphitrohr-System. Alle Parameter können später automatisch wieder aufgerufen werden; es bedarf für die Einrichtung und Inbetriebnahme keiner besonderen Vorkenntnisse.

Das AA-975 verfügt über einen Lampenwechsler mit 12 Lampen. Die programmierbare Gasregelung gestattet die automatische Steuerung der Flamme. Mittels eines mikrocomputergesteuerten Probenwechselmechanismus kann die Eichung und Messung von bis zu 67 Proben automatisch vorgenommen werden.

Der im AA-975 eingebaute Mikrocomputer steuert das System, die Datenerfassung im Probenraum und die direkte Angabe der Metallkonzentrationen. Jede Diskette kann bis zu 100 verschiedene Analysemethoden speichern. Die Netzsicherung verhindert einen Datenverlust bei Stromausfall. Nach Wiedereinschalten des Stroms kehrt das System automatisch in den vorangehenden Betriebszustand zurück. Bei der Analyse mehrerer Elemente wählt der Computer im AA-975 automatisch die nächstbenötigte Lampe und heizt sie mit vollem Nennstrom auf.

Zu den weiteren Merkmalen des AA-975 gehören die automatische Flammenemission und die Scanning-Emissionsanalyse – diese Methode liefert bereits mit 1 bis 2 ml Lösung quantitative Ergebnisse. Die Eichung führt das Spektralphotometer automatisch durch. Hierzu werden der programmierbare Probenwechsler, ein Leerwert und bis zu 3 Standardwerte verwendet.

Das Spektralphotometer AA-975 ist in fünf verschiedenen Versionen erhältlich, die sich im Automationsgrad unterscheiden.

Leserdienst 28

Versacap

ist die Filterkapsel für Laborzwecke, bei der Sterilfiltration von kleinen Flüssigkeitsvolumina, geeignet für die sichere Filtration von Chemikalien, Arzneistoffen, vorfiltrierten Seren und anderen Medien, die Seren und anderen Medien, die Seren, Blutfraktionen und Reagentien enthalten. Die Kapsel enthält die bewährte Versapor Filterschicht (Acrylolymer), die für die pharmazeutische Produktion bestens geeignet ist.



Mit der Versapor Filterschicht erreicht man hohe Durchflussraten und gute Leistungen sowohl im Labor wie in der Produktion. Das Filter ist mit Gammastrahlen vorsterilisiert – enthält somit keine Rückstände wie z. B. nach einer ETO-Sterilisation. Versacap hat am Produktzufluss eine $\frac{1}{4}$ Zoll Schlauchtülle für die Verbindung mit Laborschlauch, Innendurchmesser $\frac{1}{4}$ Zoll. Das Versacap-Gehäuse besteht aus sehr widerstandsfähigem Polycarbonat. **Leserdienst 29**

Neue Mikroprozessorgesteuerte pH-Meter von Beckman

Beckman Instruments stellt vier neue mikroprozessorgesteuerte pH-Meter der pHI^{TM} -Serie vor: Die Modelle pHI 70, 71, 60 und 30.

Das pHI 70 bietet eine Messgenauigkeit von $\pm 0,01$ pH (± 1 mV), während das pHI 71 eine Genauigkeit von $\pm 0,001$ pH ($\pm 0,1$ mV) besitzt. Ansonsten sind beide Modelle identisch. Angezeigt werden pH, mV (Relativ und Absolut), °C, Tageszeit und abgelaufene Zeit (Stoppuhr). Die automatischen Funktionen beider Modelle vereinfachen erheblich die pH-Messung und reduzieren eventuelle Fehlbedienungen. Die «Auto Read»-Anzeige blinkt, wenn sich die Messung zu stabilisieren beginnt und leuchtet permanent, wenn der konstante Messwert erreicht ist. Gleichzeitig wird dieser arretiert. Das «AutopHindTM»-Programm erkennt, welcher der Standardpuffer-pH 4, 7 oder 10 – verwendet wird und nimmt den Elektrodenabgleich vor. «Auto Slope» berechnet automatisch die richtige Elektrodensteilheit durch 2-Punkt-Eichungen. «Electrode Check» kontrolliert die Elektrodensteilheit und zeigt eine defekte Elektrode mit ungenügender Steilheit an.

Bei einwandfrei funktionierendem Mikroprozessor blinkt die «Micropal»-Lampe und leuchtet ständig, wenn eine

Störung vorliegt. Wird das Gerät angeschlossen, überprüft es sich automatisch und zeigt auch während der Messung evtl. Störungen oder Bedienungsfehler an. Bei Verwendung eines Thermokompensators erfolgt die Temperaturkompensation automatisch (ATC). Bei Nichtgebrauch der ATC gleicht sich das Gerät auf 25°C ab.

Die manuellen Eingaben bei den pHI 70 und 71 erweitern deren Einsatzmöglichkeiten in Fällen, in denen die automatischen Funktionen nicht ausreichen. Dazu gehören u. a. «Auto Read» ein/aus, Elektrodenabgleich mit Nichtstandard-Pufferlösungen, Gerätetest, Status-Signale, individuelle Temperatureingabe, «Peek-Mode» (Abfragemöglichkeit anderer Parameter während einer Messung), Abfrage gespeicherter Daten, Drucker ein/aus, Stoppuhr, Tageszeit, «Standby» (Anzeigesperre) und ATC ein/aus.

Beim pHI 60 entfallen durch die Automatisierung sämtlicher Messfunktionen jegliche Bedienungsfehler. Es genügt, die «Standardize»-Taste zur Geräteeichung und die «Read»-Taste zur Probenanalyse zu drücken, und alles weitere wird vom Geräte erledigt. Der Elektrodenabgleich einschliesslich der Steilheitskorrektur erfolgt automatisch. Bei den pHI 60, 70 und 71 können die Messergebnisse zusätzlich zur digitalen Anzeige (gut ablesbare Flüssigkristallanzeige) einem Drucker zugeführt werden.



Das pHI 30 besitzt eine Messgenauigkeit von $\pm 0,01$ pH (± 1 mV). Das robuste Gerät wird von Lithiumbatterien (Betriebsdauer: 3 Jahre) gespeist. Bei Nichtgebrauch schaltet es sich nach 20 Minuten automatisch aus. Eine automatische Temperaturkompensation mittels eines Temperaturfühlers ist möglich. Das pHI 30 ist ebenfalls mit einer Geräte-Testschaltung ausgerüstet. **Leserdienst 30**

Destillationssteuergeräte

Der neue Typ DEST-STAR® V regelt das Rücklauf-Entnahme-Verhältnis im Bereich von 3:5 bis 180:0,5 (die Zahlen sind annähernd Sekunden) in 55 Stufen. Eine Drucktastenkombination ermöglicht eine Umkehrung dieser Verhältnisse sowie totalen Rücklauf und totale Entnahme. Intermittierendes Verfahren ist möglich.

Bei der Drucktastenstellung «Intermittierend über KG 3, Heizung aus» wird nur Heizkreis I abgeschaltet. Zwei eingebaute Leistungsregler mit Relais erlauben stufenlose Regelung von zwei unabhängigen Heizungen über geeignete Kontaktgeber. Zum schnelleren Einfahren einer Destillationsanlage dient eine Schnellaufheizung. Der Sicherheit dient eine besondere Schaltung. Ohne angeschlossene Kontaktgeber «KG 4» ist das Gerät nicht betriebsbereit und ein akustisches Signal ertönt. Durch geeignete Kontaktgeber, die an diese Schaltung angeschlossen werden, können die beiden eingebauten Leistungsregler und weitere, an den Kontaktgeber «totale Abschaltung» angeschlossene Relais, abgeschaltet werden. Weiterhin wird der Kolonnenkopf auf totalen Rücklauf gestellt. Eine Wiederinbetriebnahme ist erst nach Drücken der roten Taste «Löschen von KG 4» möglich.



Sollte die Stromversorgung ausfallen und die Destillation unterbrochen worden sein, bleibt der DEST-STAR® V nach Wiedereinsetzung des Stromes abgeschaltet. Eine erneute Inbetriebnahme ist erst nach Drücken des Knopfes «Verriegelung» möglich.

Das Gerät ist auch in 19" Einschubtechnik lieferbar. **Leserdienst 31**

Erhebliche Einsparungen an Laborzeit mit dem neuen Graphitrohr-System von Varian

Durch die automatische Aufbereitung der benötigten Standardwerte kann das Graphitrohr-System GTA-95 von Varian die Produktivität des Labors in hohem Masse verbessern. Angeschlossen an das Varian AA-975 oder an ein anderes Varian-Atom-Absorptions-Spektralphotometer, wird das mit eingebautem Mikrocomputer versehene GTA-95 zum leistungsfähigen, hochwertigen Analyseinstrument.

Der Bildschirm des GTA-95 führt die Bedienungsperson schrittweise durch das Programm, zeigt stets den Status des Analysen- und Atomisierungsprozesses und stellt das Mess-Signal graphisch mit der Temperatur-/Zeitkurve dar, sobald eine Methode optimiert worden ist, kann sie für spätere Wiederverwendung gespeichert werden.

Der GTA-95 bestimmt die Standardwerte selbständig. Der computergesteuerte Probenlösungsprozess kann aus einer einzelnen Standardlösung bis zu fünf Referenzen hergestellt werden. Damit lässt sich der Zeitaufwand des Analytikers erheblich reduzieren; gleichzeitig wird die Gefahr von Kontamination reduziert.

Bei der Ofenzerstäubung werden oft Referenzsummenmethoden eingesetzt, um die in komplexen Proben auftretenden Interferenzen zu umgehen. Offenkundig wird die Flexibilität des GTA-95 durch die Möglichkeit, automatisch bei jeder Probe eine Referenzsummenreihe auszuführen. Er kann auch programmiert werden, um den Referenzen und Proben entsprechende Mengen von Matrixmodifikatoren beizugeben, wo dies zur Verbesserung der Messgenauigkeit angezeigt ist. Für die Erzeugung grösserer Probenkonzentrationen steht ein Mehrfachinjektionsmechanismus zur Verfügung.



Die elektronische Temperaturregelung – besonders für dieses Graphitrohr-System entwickelt – wurde von Varian patentiert. Die hohe Reproduzierbarkeit und Zeitstabilität beruhen auf der gesteuerten linearen Anstiegsgeschwindigkeit.

Alle Graphitrohr- und Versuchsparameter werden zunächst über die Tastatur eingegeben. Sie können für spätere Wiederverwendung in den, als Zubehör für den GTA-95 erhältlichen Speicher, oder in den Diskettenspeicher des AA-Spektralphotometers AA-975 eingegeben werden. Mit einem einzigen Tastendruck lässt sich eine neue Analyse wählen. Die entsprechenden Parameter erscheinen am Bildschirm und können überprüft werden. Wenn der GTA-95 mit dem Spektralphotometer AA-975 gekoppelt wird, lassen sich sequentielle Analysen nach mehreren Elementen bei bis zu 45 Proben durchführen. **Leserdienst 32**

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 respektive °C über eine LCD-Anzeige. Der Messbereich ist 0...100 %rF respektive -20...80 °C, die kleinste Anzeigeeinheit $1/10$ %rF respektive $1/10$ °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 ± 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 33**

Mikrotiterplatten-Analysator zum rechnenden UV/sichtbar-Spektral-photometer, Modell DU®-8, von Beckman

Der Mikrotiterplatten-Analysator – ein Zusatz zum DU®-8-Spektralphotometer-Plattengel-Scanning-System – wurde von Beckman Instruments vorgestellt. Dieser Zusatz kann bei ELISA («Enzyme-Linked Immunoabsorbent Assays») eingesetzt werden. Er kann ebenfalls zur Untersuchung der Produktion monoklonaler Antikörper, zur quantitativen Bestim-



mung von Antikörpern und Antigenen sowie für Bakterienwachstumsstudien verwendet werden. Das System bietet sich grundsätzlich für alle kinetischen, Endpunkt- oder mikrochemischen Analysen an.

Das rechnende UV/sichtbar-Spektral-photometer, Modell DU®-8, kombiniert die Mikrocomputersteuerung und erhöhte Mesempfindlichkeit mit einem umfangreichen Zubehörsystem und zeichnet sich durch ein Höchstmass an spektralphotometrischer Leistung aus. **Leserdienst 34**

Neuer Kleinrechner von Texas Instruments

Texas Instruments (Switzerland) AG kündigt seinen technisch-wissenschaftlichen Spitzenrechner der neuen Generation an. Das Modell TI-55-II zeichnet sich durch ein funktionelles Styling im völlig neu entwickelten TILT-TOP-Gehäuse aus. Die im optimalen Blickwinkel liegende, grosse LCD-Anzeige zeigt 8 Stellen plus 2 Stellen für den Exponenten. Indikatoren zeigen auf der Anzeige im Klartext, was sich gerade abspielt.

Der Rechner ist ablaufprogrammierbar mit bis zu 56! Schritten. Maximal 8! konstante Register bieten hohe Flexibilität. Wie bei den programmierbaren Spitzenmodellen kann auch beim TI-55-II die Speicherbereichs-Verteilung, den Anforderungen des Benutzers entsprechend, frei gewählt werden.

Der TI-55-II behält in seinem Konstant-Speicher alle eingegebenen Informationen und Programme sowie den gewählten Winkelmodus etc.

Alle trigonometrischen und hyperbolischen Funktionen wie auch dekadische und natürliche Logarithmen, zahlreiche Umrechnungsfunktionen für Masse, Gewichte, Temperaturen und Winkleinheiten sowie volle Bivariablen-Statistik bis hin zur linearen Regression machen den neuen Rechner zu einem universellen Arbeitsinstrument für den Profi und den Studenten.

TI-55-II, der LCD-Rechner mit den meisten Funktionen direkt auf der Tastatur, hat die millionenfach bewährte AOST™-Logik, die die Eingaben in den Rechner so einfach macht. (Sie brauchen sich um die Computerlogik nicht zu kümmern.)

Der Hersteller, Erfinder des integrierten Schaltkreises, des Mikroprocessors und des Microcomputers, hat mit diesem

leistungsfähigsten Modell der 55er-Familie (mit zur neuen Familie gehören die Modelle TI-40 und TI-54) einen neuen Massstab gesetzt. Auf die Reaktionen anderer Anbieter darf man mit Recht gespannt sein. **Leserdienst 35**

Mobile Zapfstelle für Klasse I-Reagenzienwasser

Prompt, auf Tastendruck, liefert Water I Reagenzienwasser genau dort, wo dieses gerade gebraucht wird. Water I ist ein $25 \times 30 \times 40$ cm kleines Wasserwerk, das auf jedem Labortisch Platz findet. Eine 220 V-Normalsteckdose ist alles, was zur Betriebsaufnahme an Installationen erforderlich ist, keine Wasserzuleitung und kein Wasserablauf.



Das Water I-Reagenzienwasser ist von höchster Qualität. Es ist praktisch frei von ionischen, organischen und bakteriologischen Verunreinigungen. Es erfüllt die Typ I-Bedingungen der ASTM-, CAP- und NCCLS-Normen. Destilliertes Wasser ist für diese Anforderungen nicht ausreichend.

Reagenzienwasser Typ I wird überall dort verwendet, wo sich Spuren von Verunreinigungen negativ auswirken.

Beispiele: Atomabsorption, Dünnschicht-Chromatographie, Spurenanalysen, Enzymbestimmungen, Instrumente-Eichkurven, Zellkulturmedien, Fluorometrie, Lösung von Lyophilisaten, etc.

Die Wasseraufbereitung geschieht in einer neuartigen Mehrstufen-Patrone, die nach Verstopfung in Sekunden ausgewechselt werden kann. Die Wasserqualität wird kontinuierlich überwacht und digital angezeigt. Water I ist damit ein einfach zu handhabendes, betriebssicheres und ökonomisches Konzept zur Sicherstellung der Reagenzienwasser-Qualität. **Leserdienst 36**

Semadeni vergrößert weiter!

Vor Kurzem konnte eine neue Ausbaustufe der Kunststoff-Firma Semadeni AG in Ostermundigen abgeschlossen werden. Nach knapp einjähriger Bauzeit entstand auf dem firmaeigenen Grundstück ein neues, dreistöckiges Lager- und Betriebsgebäude von ca. 3000 m² Nutzfläche. Der Bau ist nach den neusten Erkenntnissen isoliert, hat Doppelverglasung und die Heizung wird teilweise durch Recycling des Kühlwassers des Spritzgussbetriebes gespeist. Besonderer Wert wurde auf die Rationalisierung des Warenumschlages gelegt. Das Gebäude kann auf zwei Ebenen direkt bewirtschaftet werden und besitzt neben Fördermitteln auch Hebebühne und Warenlift. Die Firma Semadeni hat ein Sortiment von über 3000 Kunststoff-Artikeln (wohl das grösste in Europa) für Labor, Industrie, Medizin, Verpackung und Technik, das



Semadeni vergrößert weiter!

ständig erweitert wird. Der fertiggestellte Neubau dient nicht nur der Erhöhung der Lieferbereitschaft, sondern schafft auch den dringend benötigten Raum für die wachsenden Abteilungen Kunststoff-Apparatebau (Laboreinrichtungen/Behälter/Ventilationsanlagen) und dem Spritzgusswerk. **Leserdienst 37**

Neue Firmenschrift

Neuer Katalog von Johnson Matthey & Co.

Johnson Matthey & Co. ist die Muttergesellschaft einer internationalen Gruppe mit Produktions- und Vertriebsstätten in vielen führenden Industrieländern.

Wir haben soeben den neuen, dreisprachigen Katalog (Englisch, Deutsch, Französisch) «JMC-Produkte für den Analytiker» erhalten. Diese Publikation enthält die gesamte Palette der JMC-Produkte für den Analytiker und führt 400 für spezielle Anwendungen hergestellte Materialien auf. Die Spectroflux-Reihe der analytischen Flussmittel wurde vergrößert und enthält jetzt 18 Standardmischungen. Metallverunreinigungen werden in Gewichtsteilen pro Million angegeben. Jedes hochreine Material wird mit einem detail-

lierten Analysenzertifikat mit folgenden Angaben geliefert:

- gesuchte Elemente
- Nachweisgrenzen - für über 20 Elemente
- nachgewiesene Elemente in ppm (1 mg/kg)
- zusätzliche Analyse - d. h. Konzentration der Grundelemente der nicht-stöchiometrischen Materialien
- angewandte Analysenverfahren

Vor kurzem hat Johnson Matthey Chemicals die Vertretung der Firma Ultra Carbon übernommen. Wir können Sie deshalb nun noch besser mit hochreiner Kohle und hochreinem Grafit für die Analysetechnik bedienen. Viele verschiedene Elektroden und Tiegel gehören zum Standardprogramm. **Leserdienst 38**

Berichte, Informationen

Halbzeit auf dem Weg zu einem neuen Antitumormittel?

Mit der erfolgreichen Synthese von Quassin ist Professor Grieco und seinen Mitarbeitern von der Indiana University, Bloomington, der erste wichtige Schritt in der Herstellung neuer möglicher Antitumormittel gelungen. Quassin ist eine farblose, kristalline Verbindung, die durch aufwen-

dige Extraktions- und Reinigungsverfahren aus dem Holz des im tropischen Amerika und in Westindien vorkommenden Quassia-Baumes gewonnen wird. Die Droge wurde 1835 entdeckt, 1937 erstmals rein isoliert, 1960 in der chemischen Struktur aufgeklärt und, wie bereits gesagt, vor kurzem erstmals synthetisiert. Quassin weist einen bitteren Geschmack auf und zeigt ausserdem insektentötende

Wirkung. Chemisch gesehen ist die Verbindung aus einem Kohlenstoffgerüst mit vier Ringen aufgebaut. Während Quassin selber keine Antitumor-Wirkung besitzt, konnte eine solche bei den um einen Ring erweiterten, sogenannten Quassinoiden festgestellt werden. So wird zurzeit Bruceantin, ein Vertreter dieser Stoffgruppe, der aus dem Holz eines in Äthiopien hei-

mischen Baumes isoliert wird, durch das nationale amerikanische Gesundheitsamt (NIH) an Leukämiepatienten getestet. Dass die chemische Herstellung von Bruceantin und verwandter Quassinoiden gegenwärtig über ein Dutzend Chemikerteams in aller Welt beschäftigt, kann deshalb kaum verwundern. Grosse Probleme bei der Synthese solcher Naturstoffe bie-

tet erfahrungsgemäss die Stereochemie, das heisst der exakte, räumliche Bau der Moleküle. Gerade hier glaubt Professor Grieco, durch die erfolgreiche Synthese von Quassin eine ganze Reihe von Erfahrungen gemacht zu haben, die ihm bei der nun in Angriff zu nehmenden Synthese der komplizierter aufgebauten Quassinoiden zugute kommen wird. IC

Chemie-Wirtschaft

Inbetriebnahme einer neuen Buntmetallraffinerie von Matthey Rustenburg Refiners

Die Firma Matthey Rustenburg Refiners (Pty) Ltd., deren Kapitalanteile sich zu gleichen Teilen in den Händen der Firmen Johnson Matthey und Rustenburg Platinum Mines befinden, hat eine neue Buntmetallraffinerie in Betrieb genommen. Der Kostenaufwand von über 150 Millionen Schweizer Franken wurde zur Hälfte von der Firma Johnson Matthey getragen. In der Anlage wird Nickel-Kupfer-Matte verarbeitet, die in einer frühen Stufe bei der Raffination platinmetallhaltiger Erze anfällt. Basierend auf dem heutigen Stand der Technik umfasst die Raffinerie die folgenden voll-integrierten Prozessstufen: Extraktion, Reinigung, elektrolytische Raffination von Nickel und Kupfer sowie Kobaltsulfat-Herstellung. Die Anlage ist für eine jährliche Kapazität von 19000 t Nickel (entsprechend etwa 4% der Produktion der westlichen Welt), 11000 t Kupfer und 2500 t kristallinem Kobaltsulfat ausgelegt.

Die Metalle werden weltweit von der Marketing und Verkaufsabteilung der Johnson Matthey Chemicals Ltd. vertrieben. Matthey Nickel hat eine typische Reinheit von 99,9% und ist eine an der Londoner Metallbörse registrierte Marke. Nickel und Kobalt sind beides strategische Metalle von wachsender Bedeutung für die Herstellung von Speziallegierungen, die vor allem dort eingesetzt werden, wo erhöhte Widerstandsfähigkeit gegenüber Korrosion und Temperatur gefordert wird. Die Edelstahlindustrie und die Oberflächenveredlung sind auch weiterhin wachsende Absatzmärkte für Nickel.

Spezialitäten lassen sich immer verkaufen

Angeichts der erschwerten Weltwirtschaftslage, enorm gestiegener Rohstoffpreise und des durch protektionistische Tendenzen verschärften Konkurrenzkampfes erfreut es jede Muttergesellschaft, wenn auch eines der kleinen Toch-

terunternehmen im Ausland erfolgreich aufbauen kann. Das ist der Fall bei Hoechst Canada Inc. mit Hauptsitz in Montreal/Quebec, die für 1981 ein Umsatzplus von 20% erwartet. 106 Mio. kan. Dollar (+30%) waren es 1980 bei einem Gewinn vor Steuern von 5 Mio. Dollar. Bis 1985 soll der Umsatz auf 270 Mio. Dollar steigen. Das wäre höchst-erfolgreich, und die HCI wird damit ihrem einstigen Namen gerecht. «Progressive Colour and Chemical Co.» hiess in den ersten drei

Jahren die Verkaufsorganisation von Hoechst, als sie 1953 begann. Zu den Standorten in Varennes/Quebeck (1964) und Cambridge/Ontario (1977) kommt ab 1982 ein weiteres Werk in Regina/Saskatchewan hinzu. Die schwergewichtige Industrieabteilung und das Hauptlager haben ihr Domizil in Willowdale/Ontario; insgesamt werden 500 Personen beschäftigt.

In Varennes, unweit Montreal am Ufer des St. Lorenz-Stromes, sind auf grosszügig

Rückruf

Die Firma Rudolf Brand GmbH + Co weist darauf hin, daß es bei den Flaschenaufsatzdosierern «Dispensette®» bei **unsachgemässer Handhabung** oder Zusammentreffen ungünstiger Umstände zum Lösen, Undichtwerden oder «Schnippen» der Ausstosskanüle und bei Arbeit mit aggressiven Flüssigkeiten möglicherweise zu einer Gefährdung der Bediener kommen kann.

Es wurde daher für die «Dispensette®» ein neues Kanülsicherungssystem entwickelt, das an Bedienungssicherheit die derzeit üblichen Arten der Kanülenhalterung übertrifft.

Die Firma Rudolf Brand GmbH + Co, Postfach 310, 6980 Wertheim/M. fordert daher alle Benutzer von «Dispensetten®» auf, ihre noch nicht mit der neuen tubusförmigen Ausstosskanülenführung ausgestatteten Geräte an das Lieferwerk zur **kostenlosen Umrüstung** einzusenden. Die Umrüstung erfolgt innerhalb weniger Tage.

Die Firma Rudolf Brand GmbH + Co sieht es als eine wichtige Aufgabe gegenüber ihren Kunden an, mit derartigen vorteilhaften Ausführungen neue Massstäbe zu setzen und sie auch den Anwendern bisheriger Modelle zugänglich zu machen, um so das generell vorhandene Restrisiko beim Umgang mit gefährlichen Flüssigkeiten weiter zu verkleinern.

Rappel

La Société Rudolf Brand GmbH + Co indique que le doseur s'adaptant sur flacon «Dispensette®», lors d'un **maniement mal approprié** ou d'un concours de circonstances déplorables, peut lors du dosage, ou bien devenir non étanche, ou bien, par effet ressort, la canule d'éjection peut se redresser et éclabousser l'utilisateur de liquides agressifs et le mettre en danger.

C'est pourquoi, un nouveau système de sécurité pour la canule de «Dispensette®» a été conçu, qui surpasse en terme de sécurité le modèle de fixation de la canule précédent.

La Société Rudolf Brand GmbH + Co, Postfach 310, 6980 Wertheim/Main, invite tous les utilisateurs de «Dispensette®» qui ne possède pas encore le modèle d'appareil muni de la nouvelle canule d'éjection en forme de tube, de renvoyer les appareils à l'usine. Le **remplacement gratuit** ne prendra que quelques jours.

La Société Rudolf Brand GmbH + Co regarde comme un devoir important vis à vis de ses clients de proposer et de rendre accessible ses améliorations, même aux possesseurs d'anciens modèles, afin de réduire au maximum le risque de manipulation de liquides dangereux.

Werthemann + Co. AG, Flughafenstrasse 20, 4012 Basel, Tel. 061 57 66 77

angekauftem Gelände zwei Betriebe angesiedelt. Hier erfolgt die Herstellung von Kunststoffdispersionen, die zwar starker US-Konkurrenz ausgesetzt, wegen ihrer Qualität aber sehr gefragt sind. Der zweite Betrieb dient der Konfektionierung Hochster Pharmazeutika (Human-Spezialitäten), um deren Absatz es ausgezeichnet steht. In diesem blitzblanken und mit letzten Hygiene-Raffinessen ausgestatteten Produktionsgebäude wurde ein 8,2 Mio. Dollar-Umsatz erzielt, der sich bis 1985 verdoppeln soll.

In Cambridge, im südlichen Zipfel der Provinz Ontario, befinden sich zwei weitere Werke. Seit 1978 werden chemisch vorbeschichtete Druckplatten für den Offset-Sektor hergestellt. Die von der Kalle AG entwickelte Ozasol-Druckplatte trägt in Kanada den Namen «Canadien Azoplate» und eroberte sich in der kurzen Zeit einen Marktanteil von 36%. Dem 12,8 Mio. Dollar-Umsatz von 1980 wird 1981 eine Grösse um die 16 Mio. folgen; den Marktanteil hofft man, bis 1985 auf 45% mit anvisierten 22 Mio. Dollar ausweiten zu können. Gleichzeitig wurde trotz der im Nacken sitzenden amerikanischen Grossbetriebe die Erzeugung von PVC-Hartfolien (Genotherm von Gendorf) aufgenommen. 1980 deckte sie ein Viertel des Kanada-Bedarfs; bis 1985 strebt HCI mehr als ein Drittel an.

Vom «Traumgebiet Landwirtschaft» spricht – wirtschaftlich gesehen – das HCI-Management im Hinblick auf das Programm der neuentstehenden Formulierungsanlage in Regina, im Süden Saskatchewan. Die westlich von Ontario gelegenen Provinzen Manitoba, Saskatchewan und Alberta sind die Kornkammern Kanadas und schliessen ohne Abgrenzung an die eben so riesigen «Getreidefabriken» der Vereinigten Staaten an. Der Standort ist für Inlands- und Auslandsabsatz vorzüglich gewählt. Die bisher in Lohnarbeit erzeugten Insektizide und Herbizide kamen 1980 auf 5% Marktanteil mit einem Umsatz von 25,5 Mio. Dollar, der 1981 35 Mio. Dollar erreichen wird. Die Vorausschätzung für 1985 zielt auf 65 Mio. Dollar.

Es sollte in Europa nicht angenommen werden, bei dem gigantischen Ausmass der benachbarten US-Chemie gäbe es keine Chancen für die unseres Kontinents. Das Gegenteil ist der Fall. «Für Spezialitäten ist in Kanada immer ein Markt vorhanden, noch mehr: auch für zukunftsreiche Exportgeschäfte ist Platz», versicherte Dieter H. Poetzsch, Chairman of the Board der Hoechst Canada. So liegen auch ihre anorganischen und organischen Spezialitäten, ihre Farbstoffe und Pigmente sehr gut im Rennen mit weit grösseren Herstellern, ebenso wie der zufriedenstellende Handel mit Polyesterstapelfasern und Filamenten, dessen Geschäftsumfang 1981 auf 14 Mio. Dollar geschätzt wird.

D. de St.

Scharfe Töne des deutschen Chemieverbandes

Die Mitgliederversammlung des Verbandes der Chemischen Industrie, die für zwei Jahre ihren neuen Präsidenten Prof. *Herbert Grünwald* (Bayer AG) wählte, ist stets das Forum, vor dem ein Lagebericht des zweitgrössten Industriezweiges der Bundesrepublik Deutschland und auch ihrer Gesamtwirtschaft gegeben wird. Der scheidende Verbandspräsident Dr. *Karl Wamsler* sprach neben dem schwachen Inlandabsatz der Chemie (+ 2,7%) vor allem die einsetzende Erschwerung des Exportgeschäftes an, hervorgerufen durch Protektionismus, Subventionen, ja Verstaatlichung von Industrien sowohl in Drittländern als auch in der EG. Deren Mitglieder sind zur knappen Hälfte die Abnehmer der deutschen Chemieausfuhr. Die entstehende Wettbewerbsverzerrung durch derartige Vorgänge in den Partnerländern sieht Dr. Wamsler als eine sehr ernste Gefahr. Sie wirft auch soziale Probleme auf in einer Branche, die sich für das Wohlergehen von über 600 000 Beschäftigten verantwortlich fühlt. Die Belastungen, die das eigene Land auferlegt, wiegen nicht minder schwer: «Der Drang zu Perfektionismus im Gesetzgebungs- und Ordnungswesen, der Zustand der öffentlichen Finanzen, der fehlende Wille zu energiepolitischen Entscheidungen sowie eine zunehmend kritische Haltung gegenüber den Prinzipien einer Leistungsgesellschaft sind nur einige Beispiele.»

Es ist kein Trost, dass die deutsche Chemie mit nur 1% Mengenplus noch immer über Industriedurchschnitt liegt; die für 1981 um 8% geschätzte Umsatzerhöhung beruht bisher auf einer 14%igen Exportzunahme und mehr als 7%igen Preisanhebung, die jedoch die immensen Kostensteigerungen bei Rohstoffen und Energie (bis zu 50%) keineswegs abfangen kann. Die Auswirkung zeigt sich auf der Ertragsseite. Im Vergleich verschlechterte sich der Ertrag um ein Viertel. Nach den Worten von Dr. Wamsler «Wir sind noch einmal davon gekommen» gibt die Situation der deutschen Chemie ohne Übertreibung zu Bedenken Anlass: Gefährdet sieht man langfristig die lebensnotwendigen Investitionen und die für die Innovation unerlässliche Forschung und Entwicklung; die hierfür im Jahresdurchschnitt erforderlichen 5 bis 6 Milliarden müssen *vorher* verdient werden. Unüberhörbar auch die Befürchtungen um die mittelfristige Zukunft: Weitere enorme Rohstoffverteuerungen und Währungsschwankungen vermindern die Konkurrenzfähigkeit im Export. Mit Anstrengungen und Glück konnte er in den ersten drei Quartalen 1981 noch von 44 auf 45,9% Anteil angehoben werden.

Das einstige Paradedepot der BRD und beste Garant eines steigenden Bruttosozial-

produkts zeigt zu Recht grosse Besorgnis um die Zukunft. Und das nicht allein für die eigene Branche, auch für die gesamte deutsche Wirtschaft. Andererseits muss man der Chemie Hoffungsdenken und Kampfgeist bescheinigen. Dazu gehört, dass die führenden Firmen durchblicken liessen, 1981 die (im Vorjahr schon gekürzte) Dividende halten zu wollen. Wie das Jahr 1982 aussehen könnte, wagte, im Gegensatz zu früheren Veranstaltungen, keiner der Verbandsredner vorausszusagen.

D. de St.

Pharmazeutika: Rund 60% des Schweizer Exportes bleiben in Europa

Die Schweiz exportierte in den ersten neun Monaten dieses Jahres Pharmazeutika im Wert von knapp Fr. 3,25 Milliarden. Waren im Wert von Fr. 1,9 Milliarden blieben dabei in Europa, was einem Exportanteil in Pharmazeutika von 58,8% entspricht. 20,9% des Exportes gingen nach Asien, wobei für knapp einen Drittel Japan die Endstation war. Mit nur 2,7% für die USA und 2,1% für Canada liegen diese Länder auf den beiden letzten Plätzen. Die Erklärung dafür liegt darin, dass in beiden Ländern einheimische Firmen und ausländische – besonders schweizerische – Tochtergesellschaften viele Produkte lokal herstellen und darum weniger importiert werden.

Für den Import von Pharmazeutika spielt Europa als Handelspartner der Schweiz eine noch grössere Rolle; 83,5% der in die Schweiz importierten Heilmittel stammen aus europäischen Ländern, knapp über Dreiviertel (76,8%) aus den Ländern der EWG. An zweiter Stelle mit einem Importanteil von Pharmazeutika findet sich die USA mit 10,5%. Europa und die USA zusammen bestreiten genau 94% des schweizerischen Importes von Heilmitteln.

Aus dem Handel mit pharmazeutischen Produkten resultierte in den ersten 3 Quartalen 1981 ein Exportüberschuss von rund Fr. 2,5 Milliarden. Der Anteil der Pharmazeutika am Exportüberschuss der chemischen Produkte aller Art beträgt noch immer 80,5%. Gegenüber der Vorjahresperiode ging er jedoch um über 10% zurück. Die Zunahme der Importe an Pharmazeutika (+ 20%) war um 5% grösser als die der Exporte (+ 15,5%), während die Zunahme der Exporte an chemischen Produkten aller Art mit + 11,9% viermal höher war als die Zunahme der Importe (+ 2,8%).

Quelle: Auszüge aus der Statistik der Eidg. Oberzolldirektion, Bern / Schweizerischer Aussenhandel: chemische Industrie / Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, Zürich.

Forschung, Wissenschaft

Einige neuere Verfahren zur Synthese von übermolekularen Strukturen und Ordnungszuständen von Makromolekülen *

G. Wegner

Institut für makromolekulare Chemie der Albert-Ludwig-Universität,
Stefan-Meier-Strasse 31, D-7800 Freiburg i. Br.

Abstract

Recent developments concerning the preparation and characterization of organized macromolecular structures preferably in form of thin layers and with multimolecular interactions are discussed. Their relevance is described in the framework of new technologies. Plasmopolymerization is cited as a method to obtain excellent coatings under industrial conditions with greatly reduced pollution problems as compared to conventional techniques. The self-organization behaviour of tensides provides methods to obtain monomolecular and multimolecular layer structures which can be polymerized, if the tenside molecules contain suitable functional groups. This is exemplified using the polymerization behaviour of amphiphilic diacetylenes as a powerful demonstration object. These may be polymerized in monomolecular layers at the air-water interface, in form of multilayers (LB-technique) and in form of the double-layers which form the walls of vesicles and liposomes of these tensides. Among others possible applications are discussed as photo- and electron resists and in optical devices.

The synthesis and application of electrochemically active polymers in form of thin layers on the surface of electrodes is mentioned as newly developing area in which electrochemical principles and concepts of polymer science have been combined to produce new types of electrochemical devices such as displays, switches and photoelectrochemical cells.

1. Einleitung

Die Geschichte der Makromolekularen Chemie ist die Geschichte der Vorstellungen und Modelle, mit denen Struktur und dreidimensionale Ordnung grosser Moleküle beschrieben werden. Es war *Hermann Staudinger*, dessen 100. Geburtstag vor kurzem festlich begangen wurde, der das Konzept des Makromoleküls als allgemeine Idee eingeführt hat, um daraus sehr spezielle Voraussagen und Erklärungen des Verhaltens einzelner Polymerer oder ganzer makromolekularer Stoffklassen abzuleiten. Schon in den frühen Tagen dieses Gebietes war Staudinger gezwungen, sich mit den Ergebnissen von Röntgenstrukturanalysen makromolekularer Stoffe, mit deren Schmelz- und Kristallisationsverhalten und mit dem mechanischen Verhalten natürlicher und synthetischer Fasern auseinanderzusetzen. Es waren nicht zuletzt

die Eigenschaften der festen Polymeren, die zu erklären waren und die durch die Vorstellungen Staudingers auch erklärt werden konnten [1].

Daher war eines der frühen Ziele Staudingers und seiner Schüler, Synthesen wohldefinierter Modellsubstanzen zu entwickeln; diese mussten eine genügend regelmässige molekulare Architektur besitzen, um kristallisieren zu können, so dass die Struktur der aus ihnen aufgebauten makromolekularen Festkörper mit den damals verfügbaren Methoden untersucht werden konnte. Eine Meisterleistung dieser Zeit, die noch heute Bestand hat, ist z. B. die Synthese einheitlicher Polyoxymethylene und die Aufklärung ihrer Röntgenstruktur [2]. Der Zusammenhang von chemischer Struktur, Packungseigenschaften im festen Zustand und den daraus resultierenden makroskopischen Eigenschaften ist seit diesen Tagen ein wichtiges Thema makromolekularer Forschung geblieben.

In neuerer Zeit gewinnen Fragestellungen Interesse, bei denen es um die Entwicklung von Methoden und Verfahren geht, mit denen sehr grosse übermolekulare Strukturen, oft sogar aus mehr als einer Sorte von Makromolekülen, aufgebaut werden können. Man möchte durch planvolles Zusammenfügen makromolekularer Bestandteile in molekularen Dimensionen Überstrukturen erzeugen, so dass die erhaltenen Stoffe aufgrund der erreichten molekularen Wechselwirkungen besondere Eigenschaften aufweisen. Diese Eigenschaften beruhen in vielen Fällen auf der Organisation der Moleküle in Mikrodomänen, zellulären Strukturen, Netzwerken bestimmter Topologie u. ä. Strukturformen. Mit dem gleichen Ziel wurden auch ausgefeilte Methoden entwickelt, die es gestatten, die Synthese von Makromolekülen und ihre Organisation zu Überstrukturen in einem Schritt durchzuführen.

Einige Beispiele für neuere Arbeiten und Arbeitsrichtungen, die auf den letztgenannten Aspekt ausgerichtet sind, zugleich aber auch neue Einsatzgebiete und Anwendungsmöglichkeiten für die Makromolekulare Chemie und Physik erschliessen, sollen im folgenden besprochen werden. Hierbei ist der Begriff neu so zu verstehen, dass den betreffenden Arbeitsrichtungen in jüngster Zeit grössere Bedeutung zugemessen wird, obgleich manche von

* Nach einem Vortrag, gehalten am 7. Internationalen Makromolekularen Symposium, Interlaken (Schweiz), 21./22. Mai 1981

ihnen bereits in ihren Grundzügen vor geraumer Zeit Gestalt gewonnen haben. Die Auswahl ist zwar etwas willkürlich, jedoch so getroffen, dass damit bestimmte Trends der Grundlagenforschung auf makromolekularem Gebiet offengelegt werden. Die folgenden Gebiete sollen in dieser Übersicht behandelt werden: Plasmapolymersation, Polymerisation in monomolekularen Schichten, in Multischichten und Liposomen und schliesslich Modifizierung der Eigenschaften von Elektroden durch elektrochemisch aktive Polymere.

2. Plasmapolymersation

Wenn geeignete organische Substanzen im gasförmigen Zustand einer elektrischen Glimmentladung (Plasma) ausgesetzt werden, tritt Polymerisation ein. Die sogenannten Monomergase werden im Bereich der Entladungszone aktiviert und schlagen sich auf Oberflächen, die in die Entladungszone eingebracht werden, unter Polymerisation in Form fester Überzüge ab. In der Regel entstehen dichte Filme aus hochvernetzten Polymeren. Die auf diesem Phänomen aufbauenden Verfahren werden als Plasmapolymersation bezeichnet [3-6].

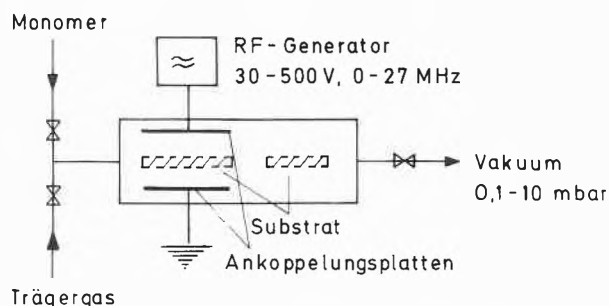


Abb. 1: Schematische Darstellung eines Reaktors für Plasmapolymersation.

Die Plasmapolymersation ist in ihren Grundzügen zwar schon länger bekannt, sie wurde jedoch erst in den letzten Jahren intensiv als Verfahren entwickelt, da sie aufgrund ökologischer Gesichtspunkte und bequemer Handhabung bei bestimmten technischen Problemstellungen besonders attraktiv ist. Da die Halbleiter- und Elektronik-Industrie für den breiten Einsatz von Plasmaanlagen gesorgt hat, stehen auch der technischen Realisierung grösserer Anlagen zur Plasmapolymersation keine Hemmnisse mehr im Weg. Ein Reaktor zur Durchführung von Plasmapolymersationen ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Er besteht aus einem evakuierbaren Gefäss oder Strömungsrohr, in das Elektroden eingebracht sind, die für die Erzeugung des Plasma benötigt werden. Monomeres, u. U. vermischt mit einem inerten Trägergas, strömt über ein Ventilsystem durch das Gefäss. Die Anregung des Monomergases erfolgt im Druckbereich von 0.1-10 mbar in der Glimmentladung zwischen den Elektroden; der Reaktor kann sowohl mit Gleich- als auch mit Wechselstrom betrieben werden.

Der Abstand zwischen den Elektroden beträgt mindestens 1 cm, die Mindestspannung liegt bei 100-300 V. Die Glimmentladung ist «kalt», d. h. die in der Entladungszone entstehenden energiereichen Ionen und Molekülbruchstücke befinden sich bei Raumtemperatur. «Heisse» Teilchen entstehen nur in unmittelbarer Nähe der Kathode, dem Kathodenfallgebiet; hier werden allerdings Teilchen mit Energien bis zu 10 eV gebildet. Es ist also genügend Energie verfügbar, um chemische Bindungen aufzubrechen und Reaktionen in Gang zu setzen. Ähnlich wie bei der Bestrahlung organischer Stoffe mit Elektronen, Gammaquanten oder UV-Licht steht daher bei Raumtemperatur im Plasma hohe Energie in chemisch wirksamer Form zur Verfügung.

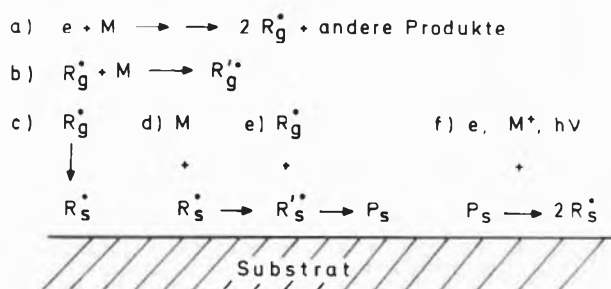
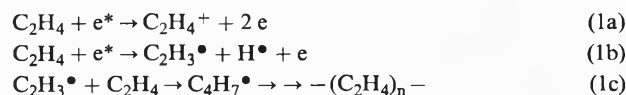


Abb. 2: Übersicht über die wichtigsten Prozesse, die im Verlauf der Plasmapolymersation eintreten:

a) Bildung von Radikalen im Kathodenfallgebiet; b) Bildung höhermolekularer Radikale in der Gasphase; c, d, und e) Adsorption von reaktiven Bruchstücken und Monomeren an die Oberfläche des Substrats; dort Bildung von Polymeren; f) Reaktivierung des polymeren Films auf der Oberfläche des Substrats durch Reaktion mit Elektronen, harter UV-Strahlung und Ionen aus dem Kathodenfallgebiet. (Index g: Gasphase; Index s: adsorbiert an Oberfläche)

Der Mechanismus der Plasmapolymersation ist komplex und bisher lediglich in groben Zügen bekannt. Die wichtigsten Vorgänge, die schliesslich zur Bildung polymerer Schichten führen, sind in Abb. 2 skizziert. Die im Plasma vorhandenen energiereichen Ionen und Elektronen geben ihre Energie durch inelastische Stösse an Monomer- und Trägergas ab. Dabei bilden sich neben anderen angeregten Spezies vor allem freie Radikale und Ionen. Für Ethylen als Beispiel eines Monomergases lässt sich dies wie folgt formulieren:

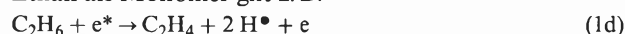


Da die zunächst in der Gasphase wachsenden Oligomer-radikale weitere Stösse mit Elektronen erleiden, kommt es bereits dort zur Bildung verzweigter Produkte. Die angeregten, wachsenden Spezies adsorbieren gemeinsam mit Monomeren an den Oberflächen des zu beschichtenden Substrats (vgl. c, d, e in Abb. 2). Bei ungesättigten Monomeren wird angenommen, dass ein Wachstum von Makromolekülen an den Oberflächen des Substrats unter Addition von Monomeren aus der Gasphase im

Sinne der üblichen Vorstellungen über radikalische Polymerisation erfolgt.

Da aber auch gesättigte Verbindungen, wie z. B. einfache Kohlenwasserstoffe oder halogenierte Kohlenwasserstoffe unter der Wirkung des Plasma unlösliche Polymerfilme ergeben, muss man annehmen, dass:

1. höhermolekulare Spezies durch Kombination von Radikalen gebildet werden (vgl. e. in Abb. 2),
2. ungesättigte Monomere im Plasma entstehen; für Ethan als Monomer gilt z. B.



3. eine Reaktivierung der Oberfläche des Substrats durch den aus dem Plasma ständig erfolgenden Beschuss mit energiereichen Ionen, Elektronen und harter UV-Strahlung erfolgen kann (vgl. hierzu f. in Abb. 2).

Das Endprodukt ist ein hochvernetzter Film, der das Substrat gleichförmig bedeckt.

Über die Struktur der Polymeren ist wenig bekannt. Aus Ethylen oder Ethan als Monomeren entstehen makromolekulare Produkte, in denen z. B. die in Abb. 3 skizzierten Strukturelemente nachgewiesen wurden [7, 8]. Bemerkenswert ist, dass neben den erwarteten aliphatischen Kettenstücken auch aromatische und ungesättigte Strukturen beobachtet werden.

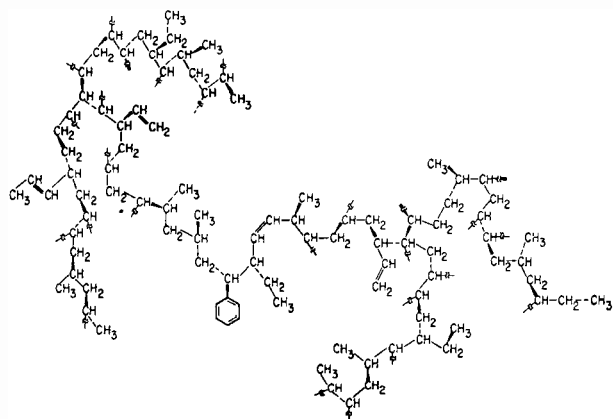


Abb. 3: Schematische Darstellung der Struktur eines aus Ethylen oder Ethan durch Plasmapolymersation erzeugten Polymerfilms [7].

Die besonderen Eigenschaften der Schichten, die durch Plasmapolymersation erhalten werden, ergeben sich aus den Charakteristika des Prozesses selbst. Die Oberfläche des Substrats wird vor und während der Beschichtung einem intensiven Ionenbeschuss ausgesetzt, der im Effekt einer Ionenätzung vergleichbar ist. Hieraus resultiert eine sehr gute Haftung der Schichten. Der Mechanismus der Polymerisation bedingt die Bildung hochvernetzter, somit unlöslicher und weitgehend abriebfester Schichten. Die Primärradikale adsorbieren stets bevorzugt an den noch unbedeckten Stellen eines angebotenen Substrats; daher wächst die Polymerschicht gleichmässig und frei von Löchern bzw. Mikrorissen.

Je nach den Parametern des Prozesses wie z. B. Druck, Flussgeschwindigkeit der Gase oder Intensität der Entla-

dung beträgt die Zunahme der Dicke der Schichten zwischen 5 und 500 nm pro Minute. Die Schichten bilden sich auch gleichmässig auf allen Seiten eines im Gasraum plazierten Substrates, d. h. also auch an der von der Kathode abgewandten Seite [9].

Als Monomere kommen praktisch alle organischen Verbindungen in Frage, deren Dampfdruck bei Raumtemperatur ≥ 1 mbar ist. Geeignet sind z. B. Acetylen, Ethylen, Styrol, Acrylate und andere ungesättigte Verbindungen. Aber auch Benzol, Toluol, Siloxane oder fluorierte Kohlenwasserstoffe zählen zu den Monomeren im Sinne der Plasmapolymersation. Bei fluorierten Kohlenwasserstoffen tritt je nach Struktur des Monomeren bei metallischen Substraten auch Ionenätzung bevorzugt auf [10].

Auch Gemische verschiedener Monomergase u. U. mit Zufügungen von metallorganischen Verbindungen oder eine Kombination von Plasmapolymersation und Metall-Sputter-Prozess sind einsetzbar. Im letzten Fall entstehen interessante Mischschichten aus feinstverteilten Metallpartikeln und Plasmapolymersat [13].

Tabelle 1: Einige Beispiele für Gebiete und Anwendungsmöglichkeiten für die Plasmapolymersation [4–6, 11, 12]

Anwendungsgebiet	Bereich und Wirkung
Optische Bauteile Integrierte Optik	Entspiegeln, opt. Filter Anpassung von Brechungsindex, Reflektionsschichten
Elektronik	Schutzschichten (isolierend), Bildplatte
Pharma Metallbau	Depotpharmaka Korrosionsschutz bei z. B. Blechen usw.
Kunststoffverarbeitung	Propfreaktionen zur Oberflächen- vergütung
Textil Elektrochemie	Beschichtung von Geweben Beschichtung von Elektroden

Die Plasmapolymersation findet bevorzugt dort Anwendung, wo die Oberflächeneigenschaften eines Materials oder Gegenstandes durch Beschichtung gezielt geändert werden sollen. Da der Prozess bereits im Grobvakuum arbeitet, lösungsmittelfrei und kontinuierlich durchgeführt werden kann, bieten sich die in Tabelle 1 angeführten Anwendungsbereiche an. Diese heben entweder auf die Abriebfestigkeit und chemische Resistenz der Plasmapolymersate ab, die in diesen Fällen zur Oberflächenvergütung und als Korrosionsschutz dienen, oder sie bauen auf der Inhibierung oder Kontrolle von Diffusionsprozessen durch definiert dünne Oberflächenschichten auf; die Plasmapolymersatschicht wirkt z. B. als Membran oder Barriere, um die Freisetzung eines Pharmakons zeitlich und örtlich aus einer angebotenen Arzneiform zu regeln. Schliesslich verdienen Einsatzgebiete der Nennung, in denen die optischen und dielektrischen Eigenschaften dünner Schichten, wie z. B. bei Lichtleitern, Kondensatoren und elektronischen Bauele-

menten optimiert werden sollen, das Plasmapolymersat also ein aktives Element beim Aufbau einer Funktionseinheit darstellt.

3. Polymerisation in mono- und multimolekularen Schichten

3.1 Selbst-Organisation in molekularen Dimensionen

Amphiphile Moleküle (Seifen, Tenside) aggregieren in wässrigem Milieu generell zu Micellen oder Vesikeln. Sie adsorbieren in Form monomolekularer Schichten an hydrophile oder hydrophobe Grenzflächen. Schliesslich bilden sie unter Spreitung monomolekular dünne Schichten an der Grenzfläche Gas/Wasser. Aufgrund ihrer amphiphilen Struktur und den dadurch bedingten Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel, Grenzflächen und anderen Bestandteilen des jeweiligen Systems neigen diese Moleküle also zur Selbstorganisation; hiermit bezeichnen wir die spontane Bildung geordneter Strukturen aus einer grossen Anzahl einzelner Moleküle in einer räumlich definierten Weise. Die Organistrate besitzen Eigenschaften, die nicht aus der Summe der Eigenschaften der Bestandteile zu erklären sind sondern sich als Konsequenz der Aggregation zur übermolekularen Struktur ergeben.

Die Fähigkeit amphiphiler Moleküle, geschlossene Kompartimente, sog. Micellen, zu bilden, wird in der makromolekularen Chemie seit langem genutzt. Bei der Emulsionspolymerisation werden z. B. Seifenmicellen als Mikroreaktoren für die radikalische Polymerisation eingesetzt. Die Transporteigenschaften der Micellwände, die aus einer Doppelschicht amphiphiler Moleküle bestehen, sind für die Kinetik der Polymerisation von ausserordentlicher Bedeutung. Man kann sich aber auch fragen, ob die Doppelschicht der Micellenwand eine geeignete Matrix darstellt, in der eine Polyreaktion unter Erhalt der Topologie, d. h. also der Micelle als übermolekularer Einheit, durchgeführt werden kann (vgl. Abb. 4).

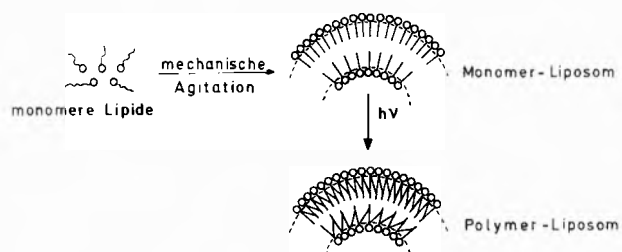


Abb. 4: Erzeugung und Polymerisation von Liposomen (Micellen) aus polymerisationsfähigen Amphiphilen [14].

Ähnlich kann man fragen, ob monomolekulare Adsorptionsschichten durch Polymerisation stabilisiert und damit Desorption verhindert werden kann.

Ein geeignetes Modell, um solche Fragen zu untersuchen, stellen die monomolekularen Schichten dar, die man aus Amphiphilen an der Grenzfläche Gas/Wasser auf der Oberfläche eines Langmuir-Troges erzeugt. Die mit Hilfe der Langmuir-Blodgett-Technik hieraus erhält-

lichen Multischichten ergeben sodann Modelle für die Organisationsform und das Verhalten von Micellwänden und darüber hinaus für biologische Membranen. Die LB-Technik eröffnet aber auch vielfältige Möglichkeiten zum gezielten Aufbau von Schichtsystemen, die in molekularen Dimensionen strukturiert sind und daher zu interessanten Eigenschaften führen. Im folgenden soll die Handhabung von Langmuir-Monoschichten und LB-Multischichten kurz geschildert und ausführlicher auf die neueren Entwicklungen eingegangen werden, die darauf beruhen, dass solche Schichten durch Polyreaktionen stabilisiert werden können.

3.2 Handhabung und Charakterisierung von Mono- und Multischichten

Gibt man einen Tropfen einer verdünnten Lösung eines Amphiphils in einem leicht flüchtigen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel auf die Oberfläche eines Langmuir-Troges, so spreiten die amphiphilen Moleküle zu einem Oberflächenfilm. Die bewegliche Barriere des Langmuir-Troges gestattet es, den Oberflächenfilm unter einen definierten Oberflächendruck zu setzen. Stellt man den Oberflächendruck F in Abhängigkeit von der jeweils zwischen den Barrieren des Troges gemessenen Fläche in Form eines Druck-Flächendiagramms dar, erhält man einen für das zweidimensionale System charakteristischen Zusammenhang. Er lässt sich in weitgehender Analogie zum p-V-Diagramm dreidimensionaler Systeme diskutieren.

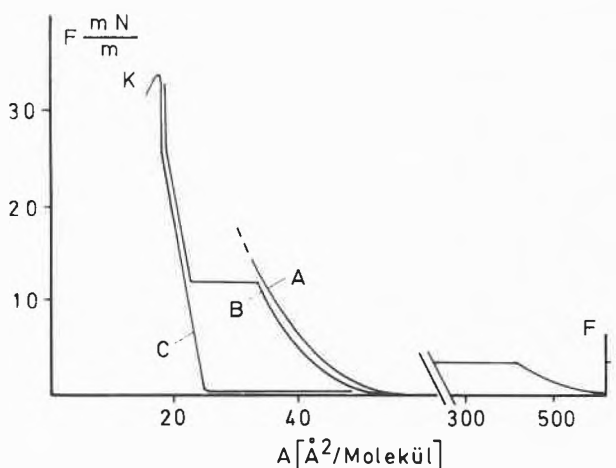


Abb. 5: Druck-Flächen-Diagramm einer monomolekularen Schicht auf dem Langmuir-Trog (schematisch). Die Fläche wird normiert auf die Zahl der Moleküle angegeben. Unstetigkeiten in den Kurven geben den Übergang vom gas-analogen Zustand A zum flüssig-analogen Zustand B bzw. zum fest-analogen Zustand C an (vgl. hierzu Abb. 6), K ist der Kollapsunkt.

Ein solches Diagramm ist in Abb. 5 und eine anschauliche Darstellung der Situation der Moleküle in der Oberflächenschicht in Abb. 6 skizziert. Die amphiphilen Moleküle (Stearinsäure kann als typisches Beispiel dienen) orientieren sich stets so, dass die hydrophile Kopfgruppe ($-\text{CO}_2\text{H}$) in das Wasser eintaucht, das lipophile Kohlen-

wasserstoffgerüst ($-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$) den Kontakt mit dem Wasser zu vermeiden versucht.

Bei grosser Fläche und kleinen Drucken befindet sich die monomolekulare Schicht im gas-analogen Zustand A. Bei zunehmendem Druck findet Kondensation zu einem flüssig-analogen Zustand B und schliesslich Übergang in den fest-analogen Zustand C statt. Im Zustand C sind die Moleküle zweidimensional periodisch angeordnet, wie in Abb. 6 dargestellt. Eine weitere Erhöhung des Druckes durch Zusammenschieben der Barrieren auf der Oberfläche des Troges führt schliesslich zum Kollaps des Oberflächenfilms bei einem schlecht reproduzierbaren Kollapsdruck K (vgl. Abb. 5). Oft treten im fest-analogen Gebiet Unstetigkeiten im Druck-Flächendiagramm auf, die Phasenumwandlungen des zweidimensionalen Kristalls anzeigen.

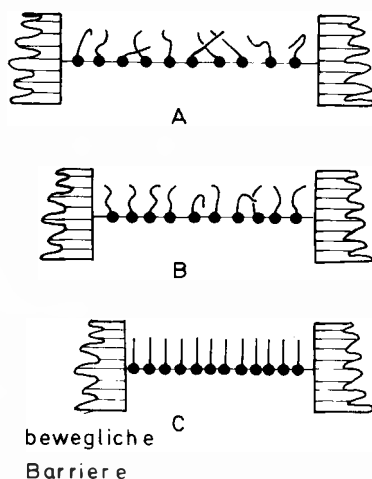


Abb. 6: Schematische Darstellung des gas-analogen (A), flüssig-analogen (B) und fest-analogen (C) Zustands einer monomolekularen Schicht an der Grenzfläche Gas/Wasser eines Langmuir-Troges.

Taucht man einen Träger, z. B. eine Platte aus hydrophiliertem Glas, Quarz, Stahl u. ä., wie in Abb. 7 skizziert, in den *fest-analogen* Oberflächenfilm ein, so zieht der Film beim Austauchen der Platte auf deren Oberfläche auf. Durch sukzessives Ein- und Austauchen können beliebig viele Lagen der monomolekularen Schicht auf den Träger gestapelt werden. Für die Praxis ist es wichtig, dass die Bedingungen des Aufziehens exakt kontrolliert werden [15, 16]. So sollte z. B. das Ein- und Austauchen mit definierter, konstanter Geschwindigkeit bei konstantem Oberflächendruck und konstanter Temperatur erfolgen. Die wässrige Phase im Trog wird als Subphase bezeichnet. Eine reproduzierbare Erzeugung von LB-Schichten gelingt nur, wenn auf peinliche Sauberkeit, vor allem Staubfreiheit des Troges, gründliche Reinigung des als Subphase verwendeten Wassers durch mehrfache Destillation, Reinheit des Lösungsmittels aus dem gespreitet wird, pH- der Subphase sowie gründliche Reinigung und Vorbehandlung des Substrats geachtet wird, auf das die LB-Schichten aufgezogen werden sollen. Die

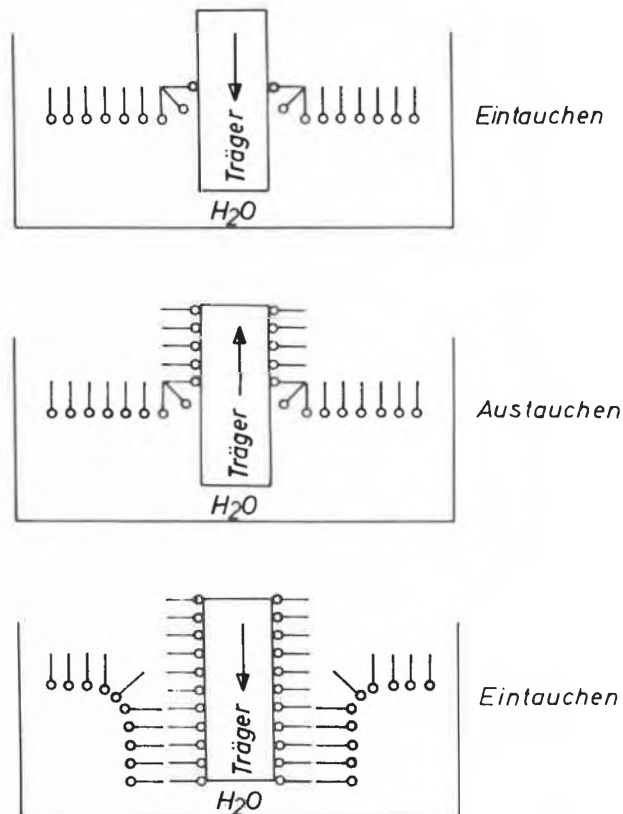


Abb. 7: Darstellung von Multischicht-Aggregaten (LB-Schichten) mit der Langmuir-Blodgett-Technik.

einzelnen Parameter und Bedingungen, die zu reproduzierbaren Ergebnissen führen, sind in der Literatur ausführlich beschrieben [15, 16].

Präparate aus bis zu 1000 Einzelschichten und einer Fläche von mehreren cm^2 lassen sich problemlos darstellen. Es ist für die LB-Technik charakteristisch und für mögliche Anwendungen von grösster Bedeutung, dass die Dicke jeder einzelnen Schicht durch die molekulare Geometrie der amphiphilen Schichtbildner exakt festgelegt und die Dicke des LB-Präparates durch die Zahl der Tauchvorgänge ebenfalls exakt bestimmt ist. Darüberhinaus besitzen die LB-Präparate nach der Herstellung eine, in molekularen Dimensionen glatte und definierte Oberfläche.

Eine Sequenz des Aus- und Eintauchens, wie sie in Abb. 7 dargestellt ist, sollte stets eine Anordnung der amphiphilen Schichtbildner in Kopf-Kopf-Schwanz-Schwanz-Konfiguration ergeben. Diese Anordnung wird als Y-Lage bezeichnet (vgl. Abb. 8). Eine Anordnung in der Abfolge Schwanz-Kopf-Schwanz-Kopf, der sogenannten Z-Lage, sollte sich dann ergeben, wenn man immer nur während des Eintauchens eine Schicht überträgt, das Austauchen aber durch eine unbelegte Oberfläche hindurch geschieht. In der Praxis werden aber sowohl Y- als auch Z-Anordnungen beobachtet, und zwar unabhängig von der Sequenz des Übertragungsvorganges. In der Regel bevorzugt jeder Schichtbildner nur eine Anord-

nung, und zwar diejenige, die er auch im dreidimensionalen Kristall einnehmen würde. So erhält man z. B. aus Stearinsäure und ihren Salzen stets Y-Schichten, aus Vinylstearat und anderen Fettsäureestern stets Z-Schichten. Es ist kontrovers, ob sich die Moleküle im Verlauf des Aufziehens, z. B. beim Austauschen, umdrehen, um die stabilere Abfolge der Schichten zu erreichen oder ob die Z-Lage über unvollständige Bildung von Y-Lagen aufgebaut wird [15]. Neuere Befunde deuten jedoch darauf hin, dass die Z-Schichten im Gegensatz zu den Y-Schichten stark gestört sind.

Enkelmann und Lando [17] haben gezeigt, wie man Y-Schichten aus Polyvinylstearat dennoch aufbauen kann, indem man durch sequentielle Polymerisation unter Wasser im Langmuir-Trog jede zunächst erzeugte Y-Schicht festlegt, dann durch Aus- und Eintauchen die nächste Y-Schicht herstellt, diese polymerisiert usw. bis die gewünschte Schichtdicke in Y-Lage entstanden ist.

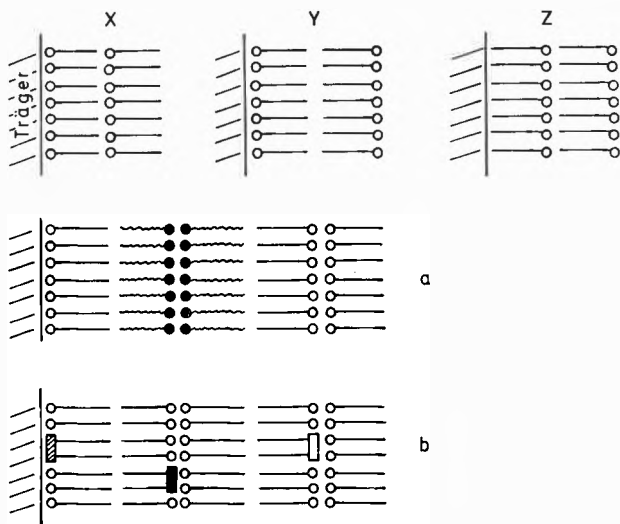


Abb. 8: Einige Beispiele für mögliche Anordnungen der Schichten in LB-Präparaten; Schichten aus nur einer Molekülsorte können in X, Y oder Z-Anordnung vorliegen. Aus verschiedenen Molekülsorten lassen sich regelmäßige Schichtfolgen (a) oder Schichten mit eingelagerten Gastmolekülen (b) in definierten Abständen herstellen.

□ und ■ : Gastmoleküle.

Mit Doppel- oder Mehrfachträgern, wie sie in der Literatur beschrieben sind, in denen das Substrat unter Wasser durch eine Schleuse von einem Trog in einen anderen befördert werden kann [15, 17, 18], gelingt es ferner, kontrollierte Abfolgen von Schichten unterschiedlicher Moleküle zu erzeugen (vgl. Abb. 8). Auf diese Weise können z. B. Schichten aus polymerisierbaren Molekülen oder Schichten aus Farbstoffmolekülen, zwischen denen Energieübertragung durch Photoanregungsprozesse untersucht werden soll [16], durch Schichten inaktiver Moleküle als Abstandhalter getrennt werden.

Jede einzelne Schicht lässt sich als zweidimensional kristallin bezeichnen. Aufeinanderfolgende Schichten sind jedoch nicht im Register bezogen auf gemeinsame

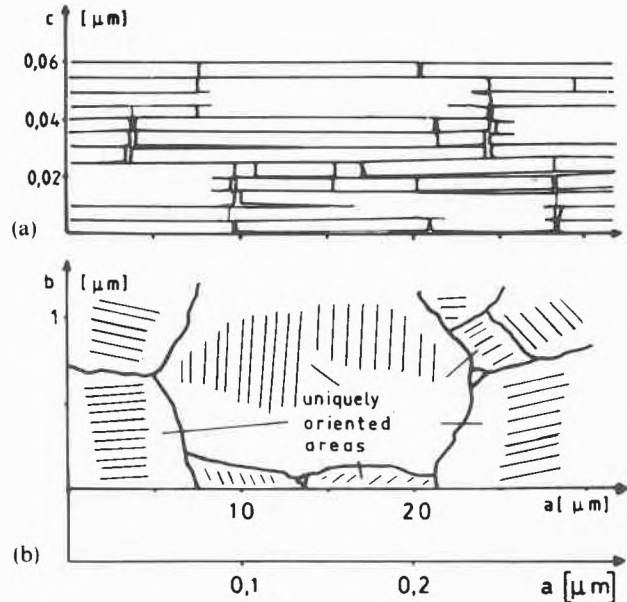


Abb. 9: Modell des Aufbaus von LB-Multischichten aus Doppelschichten [19].

a) Schnitt senkrecht zu den Schichtebenen; b) Aufblick auf die Schichtebenen. Als «uniquely oriented areas» werden Domänen innerhalb einer Doppelschicht bezeichnet, die sich wie zweidimensionale Einkristalle verhalten. Der Massstab, d. h. Domänendurchmesser, wird durch die Präparationsbedingungen stark beeinflusst.

Kristallachsen, so dass sich das in Abb. 9 dargestellte Bauprinzip ergibt. Untersuchungen mittels Elektronenbeugung an verschiedensten Systemen lassen erkennen, dass jede Schicht aus Domänen unterschiedlicher Achsenorientierung ähnlich einem polykristallinen Stoff aufgebaut ist [19]. Die Domänendurchmesser können je nach Präparat und Vorgeschichte der Probe zwischen einigen Tausend Å und einigen μm schwanken. Die Domänengrenzen sind für Diffusionsprozesse sowie für die Einlagerung von Farbstoff- und Sensibilisatormolekülen von Bedeutung.

Es ist also wichtig festzuhalten, dass die LB-Multischichten keineswegs den Ordnungsgrad von Kristallen besitzen. Sie stellen vielmehr eigentümliche Organisationsformen dar, die zudem in der Regel thermodynamisch metastabil sind. Sie neigen dazu, unter Bildung von Mikrokristallen der Schichtbildner zu rekristallisieren. Hieraus ergibt sich ein wichtiger Aspekt der Polymerisation in LB-Multischichten. Durch Polymerisation werden die Schichten irreversibel fixiert und dadurch mechanisch, in gewissen Grenzen auch thermisch und gegen chemischen Angriff stabilisiert.

3.3 Polymerisation von Diacetylenen in LB-Schichten

Obleich sich zahlreiche Möglichkeiten bieten, funktionelle Gruppen im Sinne einer gewünschten Polymerisation in amphiphile Moleküle einzuführen, ist die Zahl der Fälle gering bei denen die Polymerisation nachweislich unter Erhalt der Schichtstruktur zu definierten Polymerisaten gelingt. Die in dieser Hinsicht am besten untersuch-

ten Systeme bedienen sich der topochemischen Polymerisation der Diacetylene, die per se im kristallinen Zustand unter Erhalt der Packung der Monomeren abläuft [20] und daher mit ausserordentlichem Erfolg im Gebiet der LB-Schichten einsetzbar ist.

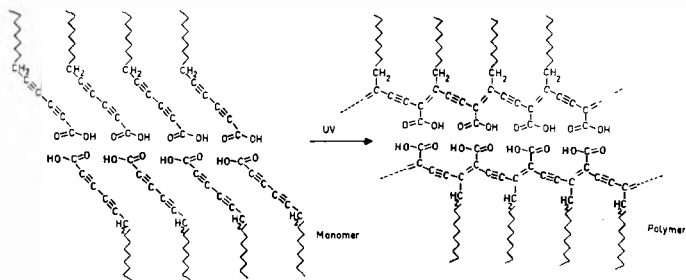
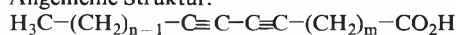


Abb. 10: Anordnung und Polymerisationsverhalten von amphiphilen Diacetylenen in LB-Multischichten; es ist nur eine Doppelschicht in der Säureform gezeigt.

Das Prinzip der Polymerisation der Diacetylene in Multischichten ist in Abb. 10 skizziert. Dreifachbindungen der Monomeren reagieren unter 1,4-Addition zu einem polykonjugierten Polymeren, dessen Hauptkette in der Ebene des Substrats ausgestreckt ist. Das Eintreten der Polymerisation lässt sich leicht an der tiefroten Farbe des Polymeren erkennen und quantitativ verfolgen. Sie wird durch Belichten ($250 < \lambda < 350 \text{ nm}$) oder energiereiche Strahlung ausgelöst. Die ersten Arbeiten zu diesem Gebiet entstanden aus der Kooperation der Arbeitskreise von J. B. Lando (Cleveland), H. Ringsdorf (Mainz) und G. Wegner (Freiburg) [21, 22]. Seither haben sich zahlreiche weitere Bearbeiter gefunden [14, 15].

Tabelle 2: Polymerisationsverhalten einiger Alkadiincarbonsäuren in der LB-Multischicht, an der Grenzfläche Wasser/Luft des Langmuir-Trogs und im Kristall [14, 23].

Allgemeine Struktur:



n	m	LB	Reaktivität Grenzfläche	Kristall
5	8	-	+	+
8	8	-	+	+
10	8	+	+	+
12	8	+	+	+
14	8	+	+	+
16	8	-	-	+
12	3	-	-	+
16	2	-	-	+
12	0	-	-	+
16	0	+	-	+

+ Polymerisation tritt ein; - keine Polymerisation

Am Beispiel einiger einfacher langkettiger Alkadiinsäuren, deren Polymerisationsverhalten in Tabelle 2 zusammengefasst ist, lässt sich zeigen, wo die Probleme liegen, wenn man die Polymerisation in LB-Schichten optimieren möchte. Da der Aufbau der LB-Schichten nur aus dem fest-analogem Zustand gelingt, muss das Monomere

eine hinreichend grosse Kettenlänge besitzen, um einen solchen Zustand bilden zu können. Hierzu sind bei Diacetylenen etwa 20 C-Atome nötig. Auch bei dieser Zahl von CH_2 -Gruppen im hydrophoben Rest reicht die Stabilität der Schichten noch nicht immer aus. Man spreitet daher auf einer Subphase, die zweiwertige Metallionen enthält (vorzugsweise Cd^{2+}) und auf einen leicht basischen pH-Wert eingestellt ist, um die Salzbildung zu ermöglichen. Ein Vergleich der Druck-Flächendiagramme einiger der in Tabelle 2 beschriebenen Säuren in Abb. 11 zeigt den Effekt der Stabilisierung der Schichten durch die Salzbildung. In der Praxis spreitet man daher stets auf einer salzhaltigen Subphase und erhält dann Multischichten der Salze der entsprechenden Carbonsäuren.

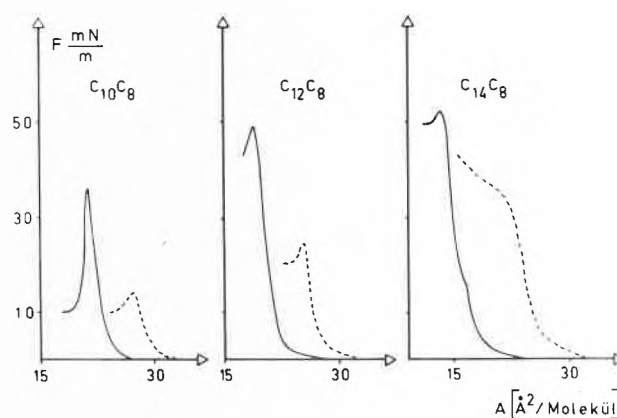


Abb. 11: Druck-Flächen-Diagramme einiger Alkadiincarbonsäuren aus Tabelle 2 als freie Säuren (...) bei $T = 12,5^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5,85$ und als Cd-Salze (—) bei $T = 24^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,1$ gespreitet [23, 24].

Da die Salzbildung durch den pH-Wert der Subphase geregelt wird, dieser aber nicht zu weit im alkalischen liegen darf, weil sonst die Grenzflächenaktivität der Amphiphilen sinkt, muss der pH-Wert der Subphase sehr exakt festgelegt werden. Die betreffenden Effekte sind in Abb. 12 anhand des Verhaltens der 12/8-Säure (vgl. Tabelle 2) dargestellt.

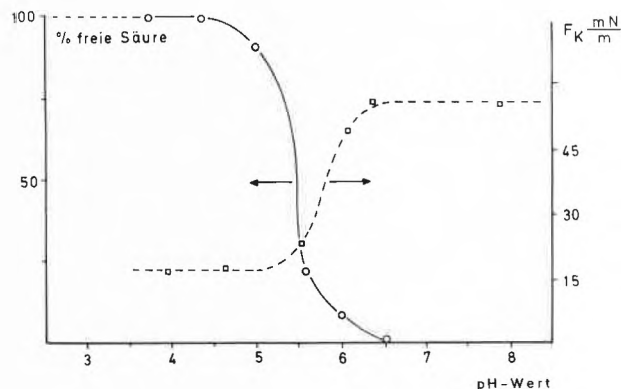


Abb. 12: Links: Anteil an freier Säure in der Multischicht abhängig vom pH-Wert der Subphase; rechts: Kollapsdruck der monomolekularen Schicht (beides für 12/8-Säure).

Man erkennt aus diesen Beispielen, dass es eine Reihe verschiedener Parameter und Randbedingungen zu kontrollieren gilt, um ein geeignetes System für die LB-Technik und die Polymerisation zu optimieren. Während z. B. alle zehn in Tabelle 2 aufgeführten Diacetylene im festen kristallinen Zustand im Sinne der Abb. 10 polymerisieren, eignen sich nur vier dieser Verbindungen für die LB-Technik. Sechs der genannten Verbindungen können auch an der Grenzfläche Gas/Wasser des Langmuir-Troges im fest-analogen Zustand polymerisiert werden, wobei eine monomolekulare Schicht des Polymeren entsteht [14]. Allerdings korreliert auch hier Reaktivität in der Grenzschicht nicht mit dem Verhalten in der LB-Multischicht.

Die Polymerisation geeigneter Monomere verläuft in der LB-Multischicht sehr schnell und zu hohen Umsätzen. Bei Belichten mit einer 150 W-Mitteldruck-Hg-Lampe erfolgt vollständiger Umsatz in 1–2 Minuten. Ein wesentlicher praktischer Vorteil der Diacetylenpolymerisation besteht im Vergleich zur Polymerisation von Vinyl- und Acrylverbindungen darin, dass die Reaktion durch Sauerstoff nicht inhibiert wird. Bei der Polymerisation von amphiphilen Olefinen in LB-Multischichten oder in Langmuir-Oberflächenschichten muss man stets mit Autoxidation der Monomeren und der Bildung von Ozoniden in Konkurrenz zur photoinitierten Polymerisation rechnen.

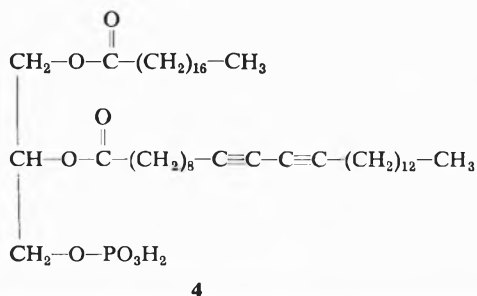
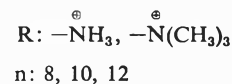
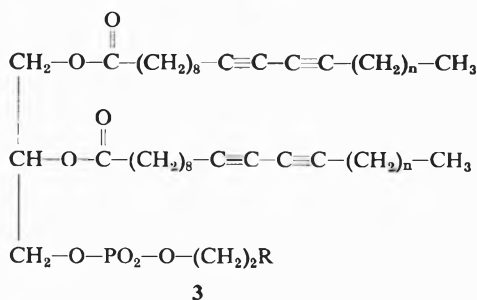
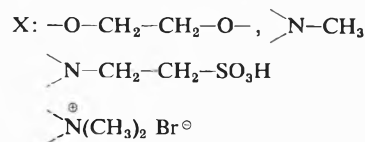
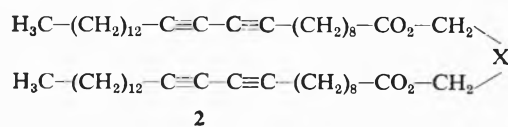
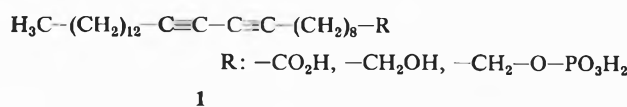
Obleich die licht-induzierte Polymerisation der reinen Diacetylene nur durch Einstrahlen in die Absorptionsbande der Dreifachbindungen bei $250 < \lambda < 300$ ausgelöst werden kann, ist es gelungen, geeignete Sensibilisatoren zu finden, mit denen auch bei Wellenlängen bis zu $\lambda \leq 600$ nm wirksam polymerisiert werden kann. Dies gelingt bei den LB-Schichten durch Einlagern von amphiphilen Cyaninfarbstoffen in Konzentrationen von weniger als 1 Mol %, so dass Schichten entstehen, wie sie in Abb. 8b beschrieben sind [25]. Die Quantenausbeute der Polymerisation sinkt zwar erheblich, wenn in die Absorptionsbande des Sensibilisators eingestrahlt wird, doch kann dies dadurch ausgeglichen werden, dass im Bereich des sichtbaren Teils des Spektrums Lichtquellen höherer Intensität zur Verfügung stehen. Neuere Untersuchungen [26] zeigen ferner, dass die Sensibilisierungswirkung eines Farbstoffmoleküls auf diejenige Schicht, in die es eingelagert ist und die jeweils benachbarten Schichten beschränkt ist. Infolgedessen lassen sich durch sukzessiven Aufbau von Multischichten unter sequentiellem Einbau verschiedener Farbstoffe Schichtfolgen konstruieren, in denen einzelne Schichten für verschiedene Wellenlängenbereiche sensibilisiert sind.

Die polymeren Multischichten sind thermisch und mechanisch stabil; sie können über Jahre hinweg ohne Veränderung des Schichtaufbaues bei Normalbedingungen gelagert werden. Aufgrund der Struktur der Hauptkette des Polymeren sind die Schichten tief rot gefärbt. Der Absorptionskoeffizient liegt am Bandenmaximum bei 500 nm je nach Struktur des Grundbausteins bei

$1.5\text{--}2.0 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, so dass bereits eine einzige Moleküllage mit bloßem Auge identifiziert werden kann.

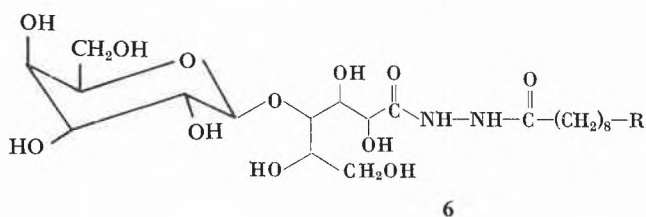
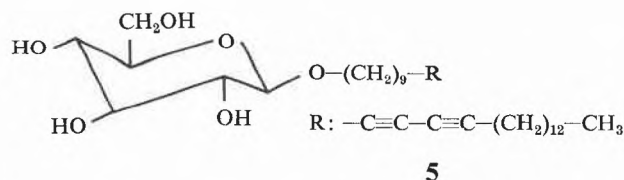
3.4 Polymerisation von Diacetylenen in Vesikeln und Liposomen

Wie bereits erwähnt, neigen Amphiphile zur Bildung sphärischer Strukturen im wässrigen Milieu, sogenannten Vesikeln oder Liposomen, deren Bauprinzip von der Selbstorganisation der Amphiphilen zu molekularen Doppelschichten herrührt. Dies ist in Abb. 4 skizziert. Ringsdorf und Mitarb. [14, 27, 28] konnten in Übereinstimmung mit anderen Autoren [29] zeigen, dass geeignete Diacetylene Vesikel und Liposomen bilden und in diesen unter Erhalt der topologischen Struktur polymerisiert werden können. Man muss dies als ausserordentlichen Fortschritt auf dem Gebiet der Kolloidchemie betrachten, und zugleich auf die Signifikanz für biochemische und biophysikalische Fragestellungen hinweisen



[30]; denn die polymeren Vesikel können in gewissem Umfang als Modelle für lebende Zellen in Betracht gezogen werden [14]. Letzteres gilt besonders für Vesikel, die aus Phospholipiden (3, 4) aufgebaut worden sind, in denen die ungesättigten Fettsäurereste durch Alkadiin-gruppen ersetzt und so eine Polymerisation der Liposomen erreicht wurde. Einige der geeigneten Verbindungen sind im folgenden aufgelistet [14].

Durch Elektronenmikroskopie konnte gezeigt werden, dass die Struktur der Vesikel bei der Polymerisation erhalten bleibt [14]. Ausserdem wurden Mischsysteme aus polymerisierbaren Lipidanaloga, natürlichen Phospholipiden und Proteinen untersucht, um so der Struktur biologischer Zellwände möglichst nahe zu kommen. Für Untersuchungen der Zellerkennung wurden auch Monoschichten und polymere Liposome aus Glycolipiden hergestellt. Diese interessieren besonders, da sie in der natürlichen Zellmembran lebenswichtige Funktionen wie Zellerkennung, Antigenwirkung, Lectinaffinität usw. bewirken. Als erste Modelle wurden z. B. die polymerisierbaren Glycolipide 5 und 6 von Ringsdorf und Mitarb. synthetisiert sowie die Agglutination der entsprechenden polymeren Liposomen unter der Einwirkung des Lectins Concanavalin A untersucht [14, 30].

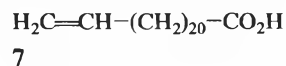


Eine ausführliche Darstellung dieses interessanten Gebietes findet sich in der kürzlich von Ringsdorf und Mitarb. [14] publizierten Übersichtsarbeit.

3.5 Weiter polymerisationsfähige Tenside und ihre Anwendung

Die Anwendung der Diacetylengruppe als reaktiver Bestandteil eines polymerisationsfähigen Tensids ist, wie bereits erwähnt, zwar erfolgreich, aber keineswegs der einzige Weg zur permanenten Stabilisierung der Organisations. So haben z. B. Lando und Mitarb. [17, 18, 31] frühzeitig mit Vinylstearat und ähnlichen Verbindungen experimentiert, ebenso Ringsdorf und Mitarb. mit Octadecylfumarat und ähnlichen Fumar- und Acrylsäureestern bzw. Amidn [32–34]. Besonderes Interesse, vor allem unter Gesichtspunkten der möglichen technischen Anwendungen der Polymerisation in LB-Schichten, verdienen die Arbeiten von Barraud, Rosilio, Ruaudel-Tei-

xier und Mitarb. [35, 36], die besonders das Verhalten der ω -Tricosensäure (7) und ihre Polymerisation mit dem Elektronenstrahl untersucht haben.



Im allgemeinen wird von den genannten Autoren angenommen, dass die Polymerisation der olefinischen Bindungen wie bei einfachen Monomeren nach radikalischem oder – im Fall der Initiierung mit dem Elektronenstrahl – auch nach ionischem Mechanismus verläuft. Der Verlauf der Reaktion wird durch die Abnahme der Intensität der für Doppelbindungen charakteristischen IR-Banden und durch das Unlöslichwerden der Schichten dokumentiert. Aufgrund der ausserordentlich geringen Mengen (nur wenige Molekülschichten!) sind jedoch detaillierte Aussagen über die Einzelheiten der Struktur bzw. Molekulargewichte der Polymerisate bisher nicht getroffen worden.

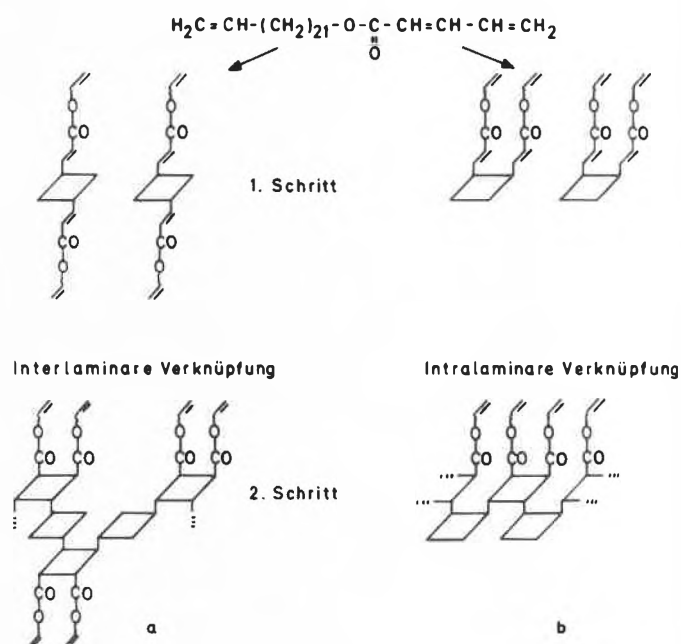


Abb. 13: Sequentielle Verknüpfung eines bifunktionellen Monomeren in der LB-Multischicht nach Barraud und Mitarb. [36, 37].

Barraud und Mitarb. beschreiben u. a. den interessanten Fall eines Monomeren, das über zwei verschiedene polymerisationsfähige Funktionen im Molekül verfügt. Es handelt sich um ω -Tricosenyl-2,4-pentadienoat (vgl. Abb. 13). Die Polymerisation dieses Monomeren kann den Autoren zufolge in drei Schritten vorgenommen werden. Die Belichtung der LB-Schichten des Monomeren führt bei geeigneter Wahl der Wellenlänge zunächst nur zur Bildung von Dimeren, wobei eine der konjugierten Doppelbindungen nach dem Schema einer $2\pi + 2\pi$ -Photoaddition zum Cyclobutanring reagiert. Im zweiten Schritt führt die kurzwellige Belichtung der Schichten zur

Bildung eines linearen Polymeren, das z. B. noch löslich ist und erst im dritten Schritt (in Abb. 13 nicht gezeigt) wird die LB-Schicht durch Elektronenstrahlvernetzung über Reaktion an der terminalen Doppelbindung permanent fixiert. Es ist ungeklärt, ob die angenommene Cyclomerisierung inter- oder intralamellar verläuft.

Tabelle 3: Einige Anwendungen und Anwendungsbereiche für polymere LB-Multischichten [39]

1. Mikrolithographie; Photo- und Elektronenresists [36, 37, 39]
2. Bauteile integrierter optischer Schaltungen
 - a) planare Lichtleiter
 - b) Auflagen und Vergütung von Lichtleitern; Feinabstimmung des Reflektionsverhaltens
 - c) nicht-lineare optische Eigenschaften: Schalter, Frequenzvervielfacher
3. Nutzung der dielektrischen Eigenschaften zu
 - a) Filmkondensatoren
 - b) Tunnelströme u. a. Effekte dünnster (molekularer) Schichten
 - c) Elektrolumineszenz
 - d) Extrem saubere und glatte Oberflächen
4. Elektrochemie
 - a) Ionenselektive Elektroden
 - b) Barrieren oder Membranen in Photoredoxsystemen
 - c) Kontrolle von Halbleiter-Elektrolyt-Kontakten

Obleich es bisher noch keine grösseren Anwendungen für die LB-Schichten im technischen Bereich gibt, wird doch sehr intensiv auf diesem Gebiet und zwar durchaus mit konkreten technischen Zielsetzungen gearbeitet. Von den in Tabelle 3 aufgeführten Anwendungsbereichen verdienen der mögliche Einsatz bei der Mikrolithographie und als Lichtleiter bzw. aktive Elemente in integrierten optischen Schaltungen grösste Aufmerksamkeit. In diesem Zusammenhang sei nochmals auf die Arbeiten von *Barraud* und Mitarb. hingewiesen [36], denen es z. B. gelungen ist, aus dem Monomeren 7 LB-Schichten aufzubauen, die als Elektronenstrahlresist funktionieren und bei einer Dicke von nur 900 Å eine laterale Auflösung ≤ 600 Å erlauben. Derartige Resists haben Bedeutung für die weitere Miniaturisierung integrierter elektronischer Schaltungen.

Eine Beschreibung der Wirkungsweise von LB-Schichten als Wellenleiter, Polarisationsfilter, Frequenzvervielfacher und schnelle Schalter in optischen Systemen würde in diesem Rahmen zu weit führen; die Konstruktion solcher Systeme stellt jedoch den makromolekularen Chemiker vor ganz neue und sehr reizvolle Aufgaben, was an dieser Stelle unter Verweis auf zusammenfassende Darstellungen der Problematik [38, 39] nur angedeutet werden kann.

4. Elektrochemisch aktive Polymere

Elektrochemisch initiierte Polyreaktionen werden seit langem untersucht. Sie unterscheiden sich von konventionellen Polymerisationsprozessen lediglich dadurch, dass die als Starter dienenden Spezies durch Elektroden-

reaktion in einer Elektrolysezelle erzeugt werden, die neben dem Trägerelektrolyten auch ein geeignetes Monomer enthält.

In jüngster Zeit haben Varianten dieser Polymerisationsart Interesse auf sich gezogen, bei denen sich das Polymere auf der Elektrode niederschlägt, jedoch aufgrund seiner elektrochemischen Eigenschaften die Elektroden nicht inaktiviert sondern in ihrer Wirksamkeit modifiziert [40]. Die elektrochemisch ausgelöste Polymerisation dient in diesen Fällen zur Herstellung dünnster elektrochemisch wirksamer Beschichtungen auf den Elektroden, die deren Überspannungsverhalten und Selektivität bei Redoxreaktionen modifizieren und dadurch zu kontrollieren erlauben. Weiterhin können die Korrosion von Halbleiterelektroden und ihr photoelektrochemisches Verhalten beeinflusst sowie elektrochrome Schichten erzeugt werden.

Ein wesentliches Ziel dieser neueren Forschungsrichtung ist es, die für elektrochemische Reaktionen wichtige elektrische Doppelschicht an der Elektrodenoberfläche durch Manipulation der chemischen Struktur der aufgebrauchten Polymeren direkt zu beeinflussen. So sollen z. B., wie in Abb. 14 angedeutet, die Reaktanden nicht direkt mit der metallischen Oberfläche der Elektrode in Berührung kommen, sondern der Elektronenaustausch soll über Redoxzentren erfolgen, die in einer Polymerschicht an der Oberfläche verankert sind. Um wirksam sein zu können, müssen die elektrodenfixierten Redoxzentren so beweglich sein, dass ein Kontakt sowohl mit angebotenenem Substrat als auch mit der Elektrodenoberfläche zum Zweck des Ladungsaustausches möglich ist.

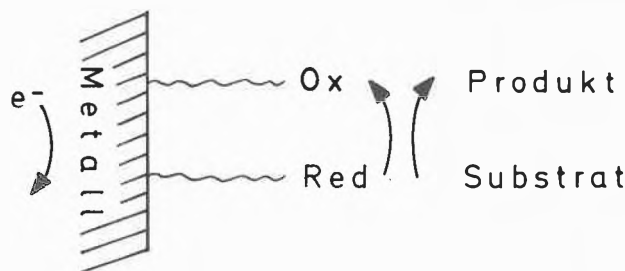


Abb. 14: Schema einer elektrochemischen Redoxreaktion, die durch aktive, an der Oberfläche der Elektrode fixierten Zentren mediiert wird.

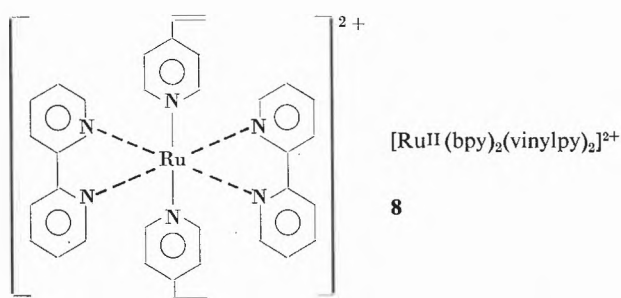
Ferner muss die Polymerschicht für die Ionen des Leitsalzes genügend zugänglich sein, also ionische Leitfähigkeit zeigen, damit die Elektroneutralität beim Elektronenaustausch erhalten bleiben kann. Diese Bedingung ist dann nicht wichtig, wenn das oberflächenfixierte Polymere elektronische Leitfähigkeit zeigt, also selbst als organisches Metall fungiert.

Ein Beispiel für den ersten Fall ist die elektrochemisch initiierte Polymerisation von Ruthenium- und Eisenhaltigen Komplexen des 2,2'-Bipyridins, über die kürzlich von *Murray* und Mitarb. [41, 42] berichtet wurde. Das Verhalten der polymeren Schichten wurde einer gründli-

chen elektrochemischen Analyse unterzogen und theoretische Betrachtungen über den Elektronentransport in solchen Systemen angestellt.

Als Monomer fungiert ein Metallkomplex, der mindestens einen Liganden mit angehefteter Vinylgruppe trägt und der so stabil ist, dass er die Polymerisation unzersetzt übersteht, die Koordinationssphäre des Zentralatoms also erhalten bleibt.

Beispielhaft sei der aus je zwei Molekülen 4-Vinylpyridin (vinyl-py) und 2,2'-Bipyridin (bpy) erhältliche Monomerkomplex **8** genannt; es wird angenommen, dass die Polymerisation, die an der Kathode stattfindet, nach einem anionischen Mechanismus ähnlich dem von unkomplexiertem 4-Vinylpyridin verläuft



In ähnlicher Weise wurden Komplexe der Struktur $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{Vinylbpy})_3]^{2+}$, $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{Vinylbpy})_3]^{2+}$, $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{Vinylpy})\text{Cl}]^+$ usw. polymerisiert. Als Zentralmetallion können u. a. Ru, Fe, Os, Ir usw. fungieren.

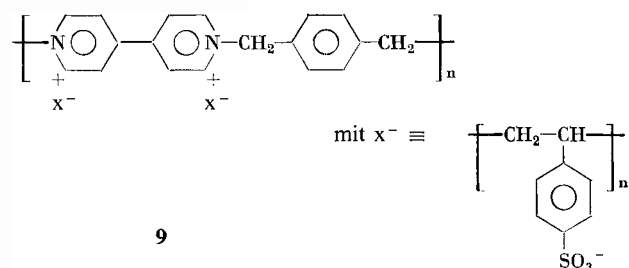
Die Polymeren scheiden sich als unlösliche Filme mit Schichtdicken bis zu 1μ auf der Oberfläche der Kathode einer Elektrolysezelle ab, die mit Acetonitril/Tetraethylammoniumperchlorat als Trägerelektrolyt beschickt ist. Gemische der Monomeren können copolymerisiert werden; andererseits lassen sich durch sequenzielle Elektrolyse auch Schichtfolgen einzelner Homopolymerer erzeugen. Diese Schichtfolgen prägen – in der richtigen Abfolge bezogen auf die jeweiligen Redoxpotentiale aufgebracht – der Elektrode gleichrichtende Eigenschaften auf.

Der von *Murray* und Mitarb. gewählte Weg der Synthese und elektrochemischen Polymerisation von Metallkomplexen ist dem sequentiellen Aufbau von polymeren Metallkomplexen mit Redoxaktivität vorzuziehen; denn alle Versuche, ein vorgeformtes Polymer mit Seitengruppen, die als Liganden wirken können, zu metallieren, haben bisher lediglich zu unvollständiger Umsetzung geführt [40, 43, 44].

Die polymeren Ru-, Os- und Ir-Komplexe sind von besonderem Interesse, da sie u. a. die Photolyse von Wasser katalysieren können oder als Elektrodenbelag photoassistierte Elektrolysen ermöglichen [45, 46]. Diese Aspekte werden im Zusammenhang mit der Nutzung und Speicherung von Sonnenenergie diskutiert.

Die Polymeren mit Redoxaktivität können jedoch auch in dünner Schicht aus Lösung auf Elektroden aufgezogen

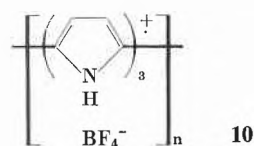
und dort koagulierte werden. In diesem Sinne ist viel mit Polyviologensalzen experimentiert worden. Als Beispiel ist das aus 4,4'-Bipyridin und Xylylendibromid leicht zugängliche Polyxylylviologendibromid **9** aufgeführt [47], das von *Itaya* und Mitarb. [48] in Form dünner Schichten mit Polystyrolsulfonsäure auf Elektroden koagulierte und elektrochemisch untersucht wurde.



Das Polymere prägt, ähnlich wie die zuvor genannten Metallkomplexe, der Elektrode gleichrichtendes Verhalten auf und begrenzt deren Redoxaktivität auf ein Fenster, das durch das Redoxpotential des Polymeren festgelegt ist. Von praktischer Bedeutung ist auch, dass das Polymere in reduziertem Zustand aufgrund der dann als Kationradikal vorliegenden Redoxzentren tief violett gefärbt ist, während es im oxidierten Zustand farblos ist. Daher können transparente (z. B. SnO_2) Elektroden, die mit dem Polymer **9** bedeckt sind, als Displays eingesetzt werden, die über das Zellpotential der Elektrolysezellen angesteuert werden [48].

Wie bereits erwähnt, gelingt es auch, Polymere elektrochemisch zu erzeugen, die selbst metallähnliche Eigenschaften aufweisen. Hierfür kann die Polymerisation von Pyrrol als Beispiel angeführt werden [49–51].

Elektrolysiert man eine Lösung von Pyrrol in Acetonitril mit Tetraethylammoniumtetrafluorborat als Trägerelektrolyt, so scheidet sich auf der Anode ein unlöslicher, jedoch elektrisch leitfähiger Film eines Polypyrrol- BF_4^- -Komplexes ab. Der Polymerfilm ist in diesem leitfähigen Zustand tiefblau bis schwarz glänzend. Bei der Reduktion wird er farblos und isolierend, kann aber durch erneute anodische Oxidation wieder in den leitfähigen, tiefgefärbten Zustand überführt werden. Dadurch, dass man eine mit Polypyrrol bedeckte Elektrode abwechselnd als Anode oder Kathode schaltet, lässt sich der beschriebene Vorgang beliebig wiederholen. Das Polymere mit der idealisierten, mutmasslichen Struktur **10** enthält im leitfähigen Zustand BF_4^- -Ionen in einem molaren Verhältnis von ca. 1:3 bezogen auf Pyrrolgrundbausteine.



Spezifische elektrische Leitfähigkeiten (nicht-ionische Leitfähigkeit!) von $1 < \sigma < 100 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ werden repro-

duzierbar erhalten. Die auf der Elektrode in Dicken von 0,1–1 μ abgeschiedenen, völlig unlöslichen Schichten von Polypyrrol lassen sich nicht nur aufgrund des bei Oxidation und Reduktion eintretenden Farbwechsels als Signalgeber (Display) einsetzen. Wie R. Noufi und Mitarb. [52] kürzlich berichtet haben, gelingt es, Polypyrrol auf n-dotiertem Silicium oder Galliumarsenid abzuscheiden und dieses dadurch gegen photoelektrochemische Korrosion zu schützen. Die so geschützten Elektroden konnten erfolgreich in einer elektrochemischen Zelle zur photoassistierten Elektrolyse eingesetzt werden. Diese beruht darauf, dass das Redoxpotential von Eisen(II)-Komplexen an Halbleiterelektroden durch Belichten des Kontaktes drastisch geändert werden kann.

Während die benötigten und geeigneten Halbleiter in direktem Kontakt mit den eisenhaltigen Elektrolyten rasch korrodieren, ist dies bei den mit Polypyrrol geschützten Elektroden nicht der Fall, wie aus Abb. 15 hervorgeht.

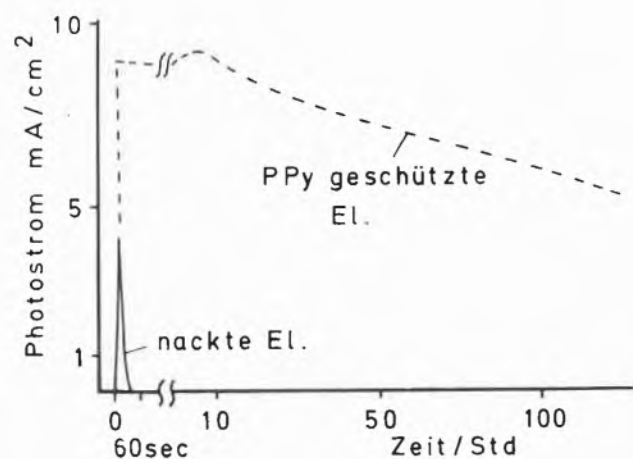


Abb. 15: Verhinderung von Korrosion der Siliciumelektrode bei der photoassistierten Elektrolyse durch einen elektrochemisch aufpolymerisierten und metallisch-leitfähigen Film von Polypyrrol nach R. Noufi und Mitarb. [52].

Der Transport von Ladung durch Polymere in elektrochemischen Anordnungen ist daher von grossem Interesse für eine Reihe von neuartigen Anwendungen. In erster Näherung wird man annehmen müssen, dass bei den Polymeren, die keine ausgesprochene elektronische Leitfähigkeit besitzen, Hüpfprozesse unter Einbezug von Segmentbewegungen zwischen benachbarten, lokalisierten Redoxzentren mit variabler Wertigkeit den beobachteten Ladungstransport erklären. Es ist z. Z. jedoch unklar, wodurch die Geschwindigkeit des Ladungstransports bedingt wird und inwieweit z. B. die Beweglichkeit der niedermolekularen Gegenionen, Stossvorgänge zwischen den Redoxzentren, Quellungsgrad und Konformation des Polymeren eine Rolle spielen. Im Lichte der Möglichkeiten, die sich jedoch aus dem elektrochemischen Verhalten dieser Elektroden/Polymer-Systeme ergeben, wie z. B. Anwendungen im Gebiet der Elektrokatalyse, Elektrochromie, Photoelektrochemie usw.

scheint es dringlich, dass sich die Polymerforschung dieses Gebietes annimmt, das bisher im wesentlichen von Elektrochemikern bearbeitet wird.

Literatur

- 1 H. Staudinger: Arbeitserinnerungen, Hüthig Verl. Heidelberg 1961.
- 2 H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie und J. Hengstenberg: Z. Physik. Chem. 126, 425 (1927).
- 3 H. Yasuda «Glow Discharge Polymerization». J. Polymer Sci. Macromol. Rev. 16, 199–293 (1981).
- 4 M. Shen und A. T. Bell: Hrsgb. «Plasma Polymerization». Adv. Chem. Ser. 108 (1979).
- 5 K. M. Wickleder, H. V. Poll und H. J. Tiller in C. Hamann, Hrsgb. «Organische Festkörper und organische dünne Schichten».
- 6 J. R. Hollahan und A. T. Bell, Hrsgb. «Techniques and Applications of Plasma Chemistry». J. Wiley, New York, N. Y. 1974.
- 7 J. M. Tibbit, M. Shen und A. T. Bell: J. Macromolecular Sci. Chem. A 11, 139 (1977).
- 8 A. Dilks, S. Kaplan und A. Van Laeken: J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed. 19, 2987 (1981).
- 9 Allerdings ergeben sich Unterschiede in der chemischen Struktur; vgl. hierzu D. T. Clark und M. Z. Ab Rahman: J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 19, 2129 (1981).
- 10 T. Masuoka und H. Yasuda: J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed. 19, 2937 (1981).
- 11 K. W. Bieg und K. B. Wischmann: Solar Energy Mat. 3, 301 (1980).
- 12 zitiert nach New Scientist, Dez. 14, 837 (1978).
- 13 C. Bubeck und E. Kay: Priv. Mitteilung.
- 14 L. Gros, H. Ringsdorf und H. Schupp: Angew. Chem. 93, 332 (1981).
- 15 Eine ausführliche Beschreibung des Stands der Technik und des Wissens sowie der Anwendungen im Bereich der LB-Multischichten findet sich in: W. A. Barlow, Ed., «Special Issue on Langmuir-Blodgett-Films» Thin Solid Films 68 (1), 1–288 (1980).
- 16 a) H. Kuhn und D. Möbius: Angew. Chem. 83, 672 (1971).
b) H. Kuhn, D. Möbius und H. Bücher: in A. Weissberger, B. W. Rossiter, Hrsgb. Techniques of Chemistry, Vol. 1, Part III b, Wiley, New York, 1972.
- 17 V. Enkelmann und J. B. Lando: J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed. 15, 1843 (1977).
- 18 M. Putermann, T. Fort, Jr. und J. B. Lando: J. Colloid Interface Sci. 47, 705 (1974).
- 19 G. Lieser, B. Tieke und G. Wegner: Thin Solid Films 68, 77 (1980).
- 20 a) G. Wegner: Makromol. Chem. 154, 35 (1972).
b) G. Wegner in «Molecular Metals», W. E. Hatfield, Hrsgb. Plenum Press, New York 1979, p. 209.
- 21 B. Tieke, H.-J. Graf, G. Wegner, B. Naegele, H. Ringsdorf, A. Banerjee, D. Day und J. B. Lando: Colloid Polymer Sci. 225, 521 (1977).
- 22 B. Tieke, G. Wegner, D. Naegele und H. Ringsdorf: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 764 (1976).
- 23 B. Tieke, G. Lieser und G. Wegner: J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed. 17, 1631 (1979).
- 24 B. Tieke: Dissertationsschrift, Freiburg 1978.
- 25 J. P. Fouassier, B. Tieke und G. Wegner: Isr. J. Chem. 18 (1979).
- 26 C. Bubeck, B. Tieke und G. Wegner: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. (1982) im Druck.
- 27 H. Hub, B. Hupfer, H. Koch und H. Ringsdorf: Angew. Chem. 92, 962 (1980).
- 28 A. Akimoto, K. Dorn, L. Gros, H. Ringsdorf und H. Schupp: Angew. Chem. 93, 108 (1981).

- 29 *S. Johnston, S. Sanghera, M. Pons und D. Chapman*: Biochim. Biophys. Acta 602, 57 (1980).
- 30 *H. Bader, H. Ringsdorf und J. Skura*: Angew. Chem. 93, 109 (1981).
- 31 *A. Cemel, T. Fort, Jr. und J. B. Lando*: J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed. 10, 2061 (1972).
- 32 *R. Ackermann, D. Naegele und H. Ringsdorf*: Makromol. Chem. 175, 699 (1974).
- 33 *D. Naegele, J. B. Lando und H. Ringsdorf*: Macromolecules 10, 1339 (1977).
- 34 *H. Ringsdorf und H. Schupp*: ACS Org. Plast. Coat. Div. Preprints 42, 379 (1980).
- 35 *A. Barraud, C. Rosilio und A. Ruaudel-Teixier*: J. Colloid Interface Sci. 62, 509 (1977).
- 36 *A. Barraud, C. Rosilio und H. Ruaudel-Teixier*: Thin Solid Films, 68, 7, 91 (1981).
- 37 *A. Barraud, A. Ruaudel-Teixier und C. Rosilio*: ACS Div. Polymer Sci. Preprints 19 (2), 179 (1978).
- 38 *C. W. Pitt und L. M. Walpitta*: Thin Solid Films 68, 101 (1980).
- 39 *P. S. Vincett und G. G. Roberts*: Thin Solid Films 68, 135 (1980).
- 40 Eine zusammenfassende Übersicht zum Gebiet der durch dünne organische Schichten modifizierten Elektroden gibt *R. W. Murray*: Acc. Chem. Res. 13, 135 (1980).
- 41 *H. D. Abruña, P. Denisevich, M. Umaña, T. J. Meyer und R. W. Murray*: J. Amer. Chem. Soc. 103, 1 (1981).
- 42 *P. Denisevich, K. W. Willman und R. W. Murray*: Amer. Chem. Soc. 103, 4727 (1981).
- 43 *K. Itaya und A. Bard*: J. Anal. Chem. 50, 1487 (1978).
- 44 *E. Tsuchida und E. Nishide*: Adv. Polym. Sci. 24, 1 (1977).
- 45 *Th. J. Meyer*: Acc. Chem. Res. 11, 94 (1978).
- 46 *A. Heller*: Acc. Chem. Res. 14, 154 (1981).
- 47 *A. Factor und G. E. Heisohn*: J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed. 9, 289 (1971).
- 48 *H. Akahoshi, S. Toshima und K. Itaya*: J. Phys. Chem. 85, 818 (1981).
- 49 *A. F. Diaz, K. K. Kanazawa und G. P. Gardini*: J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1979, 635.
- 50 *K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. M. Grant, G. B. Street, G. P. Gardini und J. F. Kwak*: Synth. Metals 1 329 (1979/80).
- 51 *A. F. Diaz und J. I. Castillo*: J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1980, 397.
- 52 *R. Noufi, A. J. Frank und A. J. Nozik*: J. Amer. Chem. Soc. 103, 1849 (1981).

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.

Condensation entre l'Anéthole et l'Acétaldéhyde Catalysée par des Résines Echangeuses de Cations. Influence de la Solvation Relative des Espèces Réactives *

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 solvation of the reacting species in the condensation reaction between anethole and acetaldehyde in the presence of cation exchange resins governs the reaction orientation towards 1,3-dioxacyclohexane, as its selectivity. As this point is taken into account, it is then possible to obtain the preferential formation of the dioxane heterocycle at the expense of the dimerisation of anethole and of the crotonisation of acetaldehyde.

Introduction

Il est généralement admis que le comportement d'un réactif en synthèse organique dépend pour une large part de son degré de solvation dans le milieu réactionnel.

Cette constatation trouve un support expérimental supplémentaire dans nos précédents résultats sur la condensation entre l'anéthole et l'acétaldéhyde [1]. La prééminence du phénomène de diffusion en ce qui concerne son avancement tient en effet essentiellement au fait que l'importante quantité d'eau introduite dans le milieu avec l'échangeur d'ions, solvate fortement les entités réactives, notamment celle provenant de la protonation de l'acétaldéhyde, et rend leur pouvoir électrophile largement indépendant de la nature du solvant.

* Reçu novembre 26, 1981

** Correspondance: Veuillez adresser s. v. p. au Dr. M. Delmas.

La diminution de l'hydratation résiduelle du milieu devrait très probablement perturber cet ordre des choses et amener à considérer l'évolution de la condensation entre l'anéthole et l'acétaldéhyde autrement qu'en termes exclusifs de diffusion [2].

Cette hypothèse conduit donc logiquement à étudier les effets liés à la variation du taux d'hydratation résiduel dans cette réaction ce qui permettra par ailleurs de compléter l'étude des principaux paramètres conditionnant l'extension de la réaction de Prins aux homologues supérieurs du formaldéhyde.

Resultats et Discussion

Les résultats obtenus lors de la condensation entre l'anéthole et l'acétaldéhyde, en présence de résine Lewatit SP 120 sous forme acide, à des taux d'hydratation variables, dans différents solvants, font état de modifications sensibles, par rapport aux résultats précédents, concernant notamment le rendement en hétérocycle dioxannique, la sélectivité de la réaction par rapport à l'anéthole consommé ainsi que la perte en acétaldéhyde par la voie de crotonisation (Tableau 1) [3].

Avant de discuter dans le détail chacun de ces points, il est nécessaire de rappeler que la plupart des auteurs ayant étudié l'hydratation de ce type de catalyseurs conclurent à la présence de six molécules d'eau autour des groupements sulfoniques, l'anion sulfonate en fixant deux pour sa part [4-6].

Après avoir vérifié dans nos conditions de réaction que les molécules d'eau introduites avec le catalyseur ne quittent pas de façon significative l'environnement des sites actifs, il va être aisé de discuter de l'effet de l'hydratation de l'échangeur d'ions à partir du nombre de molécules d'eau solvantant chaque groupe fonctionnel. C'est ainsi

que pour un taux d'hydratation voisin de 5 molécules d'eau par site actif (Tableau 1), le phénomène de diffusion compétitive [1] qui fait de l'hexane le solvant le plus performant, reste largement prééminent, que le solvant soit miscible ou non à l'eau.

L'intervention de ce phénomène explique également la persistance de l'écart notable dans les rendements obtenus après un même temps de réaction lorsque le taux d'hydratation diminue dans l'hexane et le toluène d'une part et le dioxanne-1,4 et le DME d'autre part, solvants qui présentent une très forte affinité pour la résine [2].

Si cette interprétation en terme de diffusion rend compte de la réactivité relative dans chacun de ces solvants, elle ne permet pas d'interpréter l'accroissement de la vitesse de transformation de l'anéthole en hétérocycle correspondant sans perte de sélectivité parallèlement à la diminution du taux d'hydratation.

Il est probable que l'augmentation du rendement en composé dioxannique qui en résulte soit en fait la conséquence d'une augmentation du pouvoir électrophile de l'acétaldéhyde protoné lié à une diminution de l'eau résiduelle de solvation [7].

L'effacement progressif de l'influence du phénomène de diffusion qui apparaît au profit du rôle joué par la réactivité des espèces électrophiles, est confirmé par les rendements sensiblement équivalents obtenus dans l'hexane et le toluène pour des taux d'hydratation inférieurs ou égaux à 3 molécules d'eau par site actif. La condensation n'est plus sélective et la formation en quantité notable du dimère de l'anéthole ne peut s'expliquer que par une modification, liée à l'hydratation du milieu, de l'activité catalytique des ions hydrogènes.

La réaction de crotonisation de l'acétaldéhyde, inexistante à des taux d'hydratation plus élevés prend égale-

Tableau 1: Influence de la solvation des espèces réactives

Solvant	Hexane		Toluène		Dioxanne-1,4		DME		
	Rendement a	0,5 h	2 h	0,5 h	2 h	6 h	24 h	6 h	24 h
b	c								
416	5,5	15	45	8	25	15	36	14	35
312	4,1	28	67	17	48	31	62	24	53
247	3,3	77	98	53	93	45	77	34	62
**192	2,5	84(0,87)	88(0,88)	64(0,84)	88(0,88)	95 *	95	92 *	92
** 54	0,7	58(0,85)	90(0,90)	54(0,84)	90(0,90)	39	68	25	51

a Rendement calculé par rapport à l'anéthole; le complément à 100 est constitué par l'anéthole n'ayant pas réagi sauf dans le cas où l'on précise la sélectivité.

(S) Sélectivité: % dioxane-1,3 cyclohexane formé / % anéthole disparu.

b Taux d'hydratation initial de la résine exprimé en mg eau/g de résine sèche.

c Nombre de molécules d'eau par site actif.

* Réaction terminée après 6 heures.

** l'Acétaldéhyde est utilisé avec un excès de 20% en raison des pertes par crotonisation.

ment de l'importance. Cette réaction parasite résulte de la déstabilisation de l'acétaldéhyde protoné consécutive à la diminution de l'eau de solvation qui nuit à son interaction avec la double liaison éthylénique et favorise, au contraire, son évolution à travers l'aldol vers le crotonaldéhyde [8]. Le fait que la sélectivité remarquable en dioxo-1,3 cyclohexane observée à des taux d'hydratation élevés ne soit pas affectée par une diminution importante de l'eau d'hydratation résiduelle dans le dioxane-1,4 et le DME confirme cette interprétation. En effet les molécules de ces solvants vont progressivement remplacer les molécules d'eau dans l'environnement des espèces réactives et concourir à leur stabilisation notamment en ce qui concerne l'acétaldéhyde protoné dont l'interaction préférentielle avec la double liaison éthylénique de l'anéthole permet d'expliquer la sélectivité observée. L'absence quasi totale de condensation dans le méthanol (fig. 1)

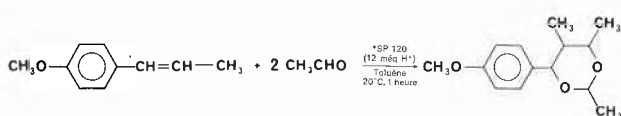
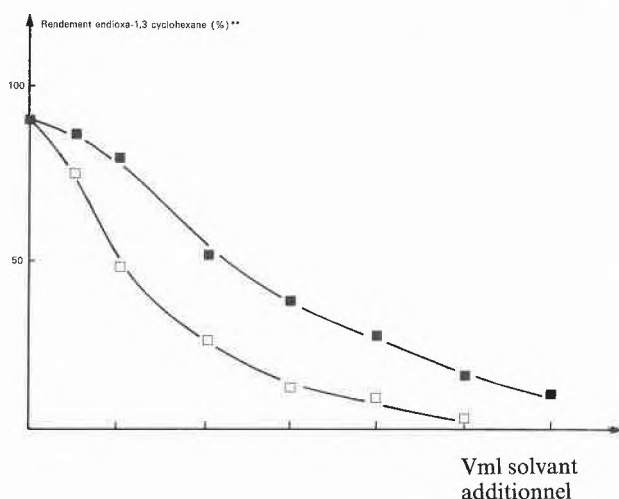


Figure 1:



* Taux d'hydratation initial de la résine = 218 mg eau/g de résine sèche

** Le complément à 100 est constitué par l'alcène qui n'a pas réagi. Volume du toluène = 20 ml

■ méthanol
□ eau

confère à celui-ci un comportement comparable à celui de l'eau dans ce type de condensation. Il était alors tentant, à la fois pour conclure et apporter des arguments supplémentaires à la discussion développée concernant l'hydratation des groupes fonctionnels, de vérifier si le comportement de la réaction effectuées dans le toluène ne varie pas lorsque le méthanol est utilisé à la place de l'eau

d'hydratation résiduelle. L'analogie attendue ressort des résultats rapportés dans la figure ci-dessous, qui fait état d'une diminution de l'activité catalytique des ions hydrogènes consécutive à leur solvation par le méthanol qui se traduit par une chute rapide de la vitesse de la réaction lorsque la quantité de méthanol devient relativement importante.

L'interprétation de ces résultats relève naturellement d'une démarche identique, concernant le phénomène de diffusion et la solvation des espèces réactives, à celle que nous venons de proposer.

Il faut souligner enfin que la substitution de l'eau par le méthanol, dans le cas où la résine est préalablement totalement déshydratée, permet pour la première fois de synthétiser à partir d'un alcène et d'un aldéhyde le dioxo-1,3 cyclohexane correspondant en milieu organique.

Conclusion

L'importance du phénomène de diffusion compétitive et de la solvation des espèces réactives dans la condensation entre l'anéthole et l'acétaldéhyde souligne le rôle décisif joué par l'échangeur d'ions quant à l'orientation et la sélectivité de cette condensation. La maîtrise et le contrôle des principaux paramètres régissant l'évolution du milieu réactionnel, inaccessible en milieu acide homogène, permet d'élargir les limites de ce type de condensation qui n'est donc plus à rendement et sélectivité identiques l'apanage exclusif du formaldéhyde.

Partie Expérimentale

Le mode opératoire général est décrit dans le précédent mémoire [1]. Les taux d'hydratation variables des résines sont obtenus par séchage à l'étuve; la teneur en eau étant contrôlée avant et après chaque expérience selon la technique de dosage de l'eau de K. Fisher appliquée aux échangeurs d'ions [9].

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 R. El Gharbi, M. Delmas et A. Gaset: *Chimia* 35, 478 (1981).
- 2 D. J. Pietrzyk: *C. R. C. Crit. Rev. Anal. Chem.*, 6, 131 (1976).
- 3 M. Delmas et A. Gaset: *Inorg. Chim. Acta Letters, Abstracts* V^e I. S. S. S., Florence (1980).
- 4 W. J. Blaedel, L. E. Brower, T. L. James et J. H. Noogle: *Anal. Chem.*, 44, 982 (1972).
- 5 F. Helferrich: *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New-York (1962).
- 6 F. Glueckauf et G. P. Pitt: *Proc. Royal. Soc. London, A* 228, 332 (1955).
- 7 F. Ancillotti, M. Massi-Mauri et E. Pescarolo: *J. Catal.*, 46, 49 (1977).
- 8 M. Cossu et E. Ucciani: *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 1887.
- 9 J. C. Richard, J. L. Janier-Dubry et C. Devin, *Analisis*, 8, 69 (1980).

Eine einfache Synthese von 2-Oxazolin-5-onen und verwandten Verbindungen via Amidcyclisierungen *

Daniel Obrecht und Heinz Heimgartner **

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich

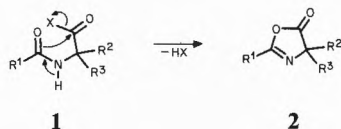
Abstract

Acid catalyzed cyclization of diamides **3** leads to 2-oxazolin-5-ones of type **2** in high yield (Scheme 2). Resolution of racemic oxazolinone **2b** is accomplished by reaction with (S)-phenylalanin dimethylamide ((S)-**5**) to yield a diastereomeric mixture of triamides **6** (Scheme 3) and cleavage of the diastereomers with HCl in toluene (cf. also Scheme 4). In an analogous reaction, monothio- and dithio-diamides **10**, **12** and **14** have been cyclized to 2-thiazolin-5-ones **11**, 2-thiazolin-5-thiones **13**, and 2-oxazolin-5-thiones **15**, respectively (Schemes 5 and 6).

2-Oxazolin-5-one (Azlactone) interessieren vor allem im Zusammenhang mit der Synthese und dem chemischen Verhalten von Peptiden (siehe z. B. [1] und dort zit. Lit.). Infolge der vielseitigen Reaktionsmöglichkeiten haben sie aber auch Bedeutung als Synthesezwischenprodukte erlangt [1, 2]. So finden sich denn auch bis in die neueste Zeit immer wieder verbesserte Synthesevorschriften für diese Heterocyklen (siehe z. B. [3]).

Die meisten Synthesen von 2-Oxazolin-5-onen (**2**) beruhen auf einer intramolekularen Acylierung der Amidgruppe von aktivierten N-Acyl- α -aminosäuren (**1**). Um eine glatte Cyclisierung zu erreichen¹ wird von X eine möglichst gute Abgangsgruppenqualität gefordert. Zudem soll die Reaktion **1** \rightarrow **2**, die im Prinzip reversibel ist, vollständig zu **2** ablaufen, d.h. die Rückreaktion muss verunmöglicht werden. Dieses Ziel ist z. B. beim Ringschluss von N-Acyl- α -aminosäuren (**1** (X = OH) mit Acetanhydrid, Phosphortrihalogeniden bzw. mit N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid erreicht worden.

Schema 1:



Vor kurzem haben wir berichtet [4], dass sich disubstituierte terminale Amidgruppen offenkettiger Polyamide vom Typ **3** (Schema 2) durch Behandlung mit gasförmigem HCl in Gegenwart eines Nucleophils (z. B. H₂O,

¹ Die Cyclisierungstendenz ist in üblicher Weise von den Substituenten R¹-R³ abhängig: sterisch anspruchsvolle Substituenten R² und R³ fördern den Ringschluss, ebenso Substituenten R¹, welche die Nucleophilie des Amid-Sauerstoffatoms erhöhen.

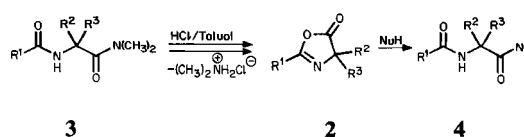
* Vorgetragen anlässlich der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 18. Oktober 1981 in Bern. Text eingegangen am 22. Dezember 1981.

** Korrespondenzadressat: PD Dr. H. Heimgartner.

ROH, RSH) selektiv zu den entsprechenden Säurederivaten **4** (Carbonsäure, -ester bzw. -thioester) umfunktionalisieren lassen. Als Zwischenprodukte dieser Reaktion konnten 2-Oxazolin-5-one (**2**) nachgewiesen und bei Abwesenheit von Nucleophilen auch isoliert werden. Dabei tritt offenbar eine Amidcyclisierung vom Typ **1** \rightarrow **2** ein, wobei als Weggangsgruppe X die Gruppe N(CH₃)₂ dient, welche bei der Reaktion als Dimethylaminhydrochlorid anfällt. Im folgenden werden nun einige Beispiele für diese präparativ sehr einfach durchzuführende Synthese von 2-Oxazolin-5-onen und -5-thionen sowie von 2-Thiazolin-5-onen und -5-thionen beschrieben.

Bei der Behandlung einer Suspension von Diamiden des Typs **3** (Schema 2) in Toluol mit getrocknetem HCl-Gas bildet sich Dimethylaminhydrochlorid, das durch Filtration über Kieselgel abgetrennt wird. Eindampfen des Filtrates liefert dann direkt das 2-Oxazolin-5-on **2**. Die Cyclisierung **3** \rightarrow **2** scheint quantitativ zu verlaufen; geringe Verluste treten bei der Reinigung der Rohprodukte auf.

Schema 2:

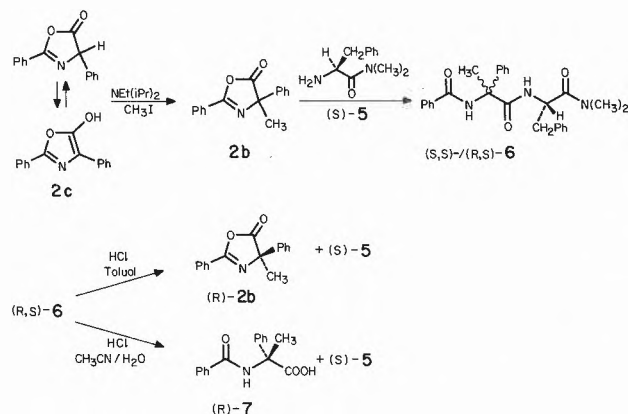


Auf dem voranstehend beschriebenen Wege gelingt es auch, auf einfache Weise 4,4-disubstituierte 2-Oxazolin-5-one in optisch aktiver Form zu synthetisieren. Methylierung des 2,4-Diphenyl-2-oxazolin-5-ons (**2c**) mit Methyljodid liefert 4-Methyl-2,4-diphenyl-2-oxazolin-5-on (**2b**) (vgl. [6] und dort zit. Lit.) als Racemat (Schema 3). Anschliessende Umsetzung mit L-Phenylalanyl-dimethylamid ((S)-**5**) führt in sehr guter Ausbeute zum Triamid **6** als (S,S)/(R,S)-Diastereomergemisch, welches sich mittels «Flash-Chromatographie» [7] an Kieselgel problemlos in (R,S)-**6** und (S,S)-**6** auftrennen lässt². Dem langsamer laufenden Diastereomeren schreiben wir aufgrund von ¹H-NMR-Vergleichen mit analog

² Das eine Diastereomere, dem wir die (R,S)-Konfiguration zuschreiben, kristallisiert aus dem Reaktionsgemisch aus (Smp. 174,7–175,6°C, $[\alpha]_D^{20} = +11,1^\circ$ (CHCl₃)). Alle $[\alpha]_D$ -Werte in CHCl₃.

gen Triamiden bekannter Konfiguration die Struktur (R,S)-**6** zu, dem Diastereomeren mit dem grösseren R_f-Wert die (S,S)-Konfiguration.

Schema 3:



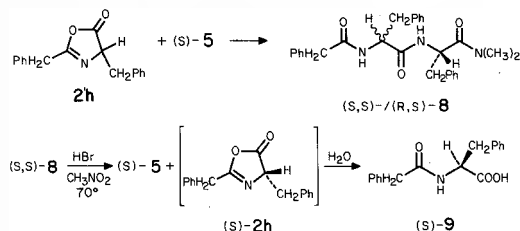
Beim Behandeln einer Suspension von z. B. (R,S)-**6** in Toluol mit HCl-Gas bildet sich wieder sehr rasch ein farbloser Niederschlag, bei welchem es sich um das Hydrochlorid von L-Phenylalanin-dimethylamid ((S)-**5**·HCl) handelt. Nach dem Abtrennen des Hydrochlorids, Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisation wird optisch aktives 2-Oxazolin-5-on **2b** erhalten ($[\alpha]_D^{20} = -127^\circ$). Wird das Triamid (R,S)-**6** in wässrigem Acetonitril mit HCl-Gas behandelt, erhält man neben (S)-**5** optisch aktive 2-Benzoylamino-2-phenyl-propionsäure (**7**, $[\alpha]_D^{20} = -52^\circ$). Aufgrund der voranstehend erwähnten Konfigurationszuordnung des Triamids (R,S)-**6** muss es sich beim (-)-drehenden 2-Oxazolin-5-on um (R)-**2b** und bei der Benzoylaminopropionsäure um (R)-**7** handeln.

Optisch aktive, an C(4) monosubstituierte 2-Oxazolin-5-one racemisieren unter den sauren Bedingungen der Amidcyclisierung nur sehr langsam [4]³. Sie können als Zwischenprodukte nachgewiesen werden (IR-Absorp-

³ O'Brien & Niemann [8] berichteten schon 1957, dass die Cyclisierung von N-Benzoyl-D-alanin mit konz. H₂SO₄ zum entsprechenden optisch aktiven 2-Oxazolin-5-on führt, welches in konz. H₂SO₄ nur sehr langsam racemisiert (vgl. die in [1, 2] und [9] zit. Lit.). Zur basenkatalysierten Racemisierung, die sehr rasch verläuft, siehe z. B. [10].

tion bei ca. 1820 cm⁻¹), wenn z. B. die aus der Umsetzung von 2,4-Dibenzyl-oxazolin-5-on (**2h**) und (S)-**5** erhaltenen und chromatographisch getrennten Diastereomeren (S,S)-/(R,S)-**8** (Schema 4) mit HBr in Nitromethan bei 70° behandelt werden. Das aus dem Triamid **8** mit grösserem R_f-Wert (Kieselgel) erhaltene Oxazolinon liefert in Gegenwart von Wasser N-Phenylacetyl-L-phenylalanin ((S)-**9**) in 98 % optischer Reinheit ($[\alpha]_D^{20} = +29,9^\circ$).

Schema 4:



Gemäss Schema 1 sollte die säurekatalysierte Cyclisierung der von **1** abgeleiteten Mono- und Dithioamide zu Schwefelanalogen von **2** führen. Die offenkettigen Thioamide **10** und **12** (Schema 5) werden durch Umsetzung der Diamide **3** mit dem Lawesson-Reagenz⁴ in Toluol bzw. mit Phosphorpentasulfid in Pyridin erhalten. Das aus dem Diamid **3** mit Lawesson-Reagenz bei 55–60°C gebildete⁵ Thioamid **10** wird beim Durchleiten von getrocknetem HCl-Gas durch die Reaktionslösung zum 2-Thiazolin-5-on **11** cyclisiert, welches wiederum einfach und in guter Ausbeute isoliert werden kann. Diese Cyclisierung entspricht der gut bekannten Bildung von 2-Thiazolin-5-onen als Primärprodukte beim «Edman-Abbau» von Peptiden (siehe z. B. [12]). Barrett [13] beschrieb analoge Cyclisierungen von N-Thiobenzoyl- α -aminosäureamiden und -peptiden: Behandlung mit Trifluoressigsäureanhydrid bei Raumtemperatur liefert innerhalb weniger Minuten 2-Phenyl-5-trifluoracetamido-

⁴ Als Lawesson-Reagenz wird 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,4-dithio-1,3,2,4-dithiadiphosphetan bezeichnet. Zur Verwendung dieses Reagenzes zur «Schwefelung» von Amidien siehe z. B. [11].

⁵ Unter diesen Reaktionsbedingungen wird kein Dithioamid **12** gebildet, der O,S-Austausch erfolgt selektiv an der monosubstituierten, aromatischen Amidgruppe.

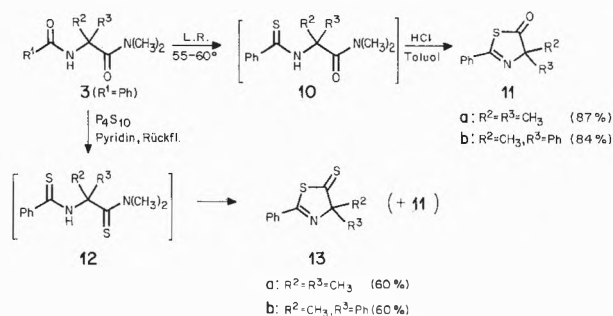
2-Oxazolin-5-on	R ¹	R ²	R ³	Reaktionsbedingungen	Ausbeute %	Smp. °C
2a	Ph	CH ₃	CH ₃	60–70°/10 Min.	90	30– 32 [5]
2b	Ph	Ph	CH ₃	80°/10 Min.	90	50– 52
2c ^a	Ph	Ph	H	100°/30 Min.	70	102–103 [5]
2d	Ph	H	H	120°/60 Min.	60	88– 90 [5]
2e	2-HO–C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	60–70°/10 Min.	85	64– 66
2f	3-HOOC–C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	60–70°/10 Min.	85 ^b	130–131
2g	H ₂ NCO–C(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	CH ₃	60–70°/10 Min.	85	100–100,5

^a Liegt bevorzugt als 5-Hydroxy-2,4-diphenyl-oxazol vor.

^b 2,2'-(1,3-Phenyl)-bis(4,4-dimethyl-2-oxazolin-5-on)

thiazole⁶, während die Umsetzung mit Trifluoressigsäure zu den entsprechenden 2-Phenyl-thiazol-5-onen führt.

Schema 5:

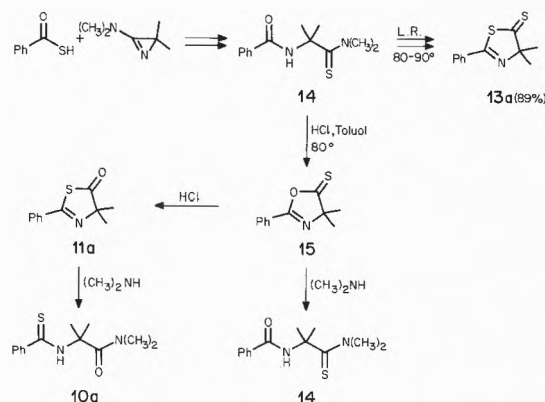


Die Reaktion von N-Benzoyl-aminosäure-dimethylamiden des Typs 3 mit Phosphorpentasulfid in siedendem Pyridin stellt einen bequemen Zugang zu den kaum bekannten⁷ 2-Thiazolin-5-thionen 13 dar (Schema 5). Dieselben Produkte werden auch aus den N-Benzoyl-aminosäureamiden mit Lawesson-Reagenz in Pyridin unter Rückfluss erhalten, während die entsprechenden Dimethylamide mit Lawesson-Reagenz in Pyridin bei 110°C stets zu einem Gemisch aus 2-Thiazol-5-on 11 und 2-Thiazolin-5-thion 13 führt. Dieser Befund spiegelt die schon früher [4] beschriebene Tendenz wieder, wonach die Cyclisierung mit einer disubstituierten Amidgruppe als elektrophiles Reaktionszentrum besser verläuft als mit einem mono- oder unsubstituierten Amid. Da mit dem Lawesson-Reagenz der O, S-Austausch wie erwähnt an der N-Benzoylgruppe von 3 rascher erfolgt (unter Bildung von 10) als an der aliphatischen Amidgruppe, kann unter den Reaktionsbedingungen im Falle der Dimethylamide 3 die Cyclisierung von 10 zu 11 mit dem zweiten Schwefelaustausch konkurrieren. Die Cyclisierung im Falle der entsprechenden terminalen NH₂-Amide ist dagegen so langsam, dass die zweite Schwefelung vorher eintritt.

Zum Schluss soll noch kurz die Bildung von 4,4-Dimethyl-2-phenyl-2-oxazolin-5-thion (15) als Vertreter dieser wenig bekannten⁸ Stoffklasse beschrieben werden. Die Umsetzung von Thiobenzoesäure mit 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin liefert in Analogie zur

entsprechenden Reaktion mit Carbonsäuren (vgl. [17]) das mono-Thioamid 14 (Schema 6) in etwa 90% Ausbeute. Aus letzterem wird mit Lawesson-Reagenz bei 80–90°C in glatter Reaktion die Dithioverbindung 13a erhalten.

Schema 6:



Wird durch eine Suspension des mono-Thioamids 14 in Toluol bei 80°C trockenes HCl-Gas geleitet und nach 10 Minuten in üblicher Weise aufgearbeitet, isoliert man als einziges Produkt das 2-Thiazolin-5-on 11a (Schema 6). Zugabe von überschüssigem Dimethylamin nach nur 2 Minuten Reaktionszeit – im Reaktionsgemisch kann zu diesem Zeitpunkt kein 14 mehr nachgewiesen werden – führt zu einem 2:1-Gemisch der Thioamide 14 und 10a. Die Isolierung der beiden 5gliedrigen Heterocyclen 15 und 11a gelingt bei sorgfältiger und rascher Aufarbeitung. Das dabei erhaltene Produktverhältnis 15/11a wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nach 2 Minuten Reaktionszeit zu 2:1 und nach 5 Minuten zu 1:2 bestimmt. An diesen Gemischen liess sich auch zeigen, dass sich das 2-Oxazolin-5-thion 15 unter den sauren Reaktionsbedingungen in das 2-Thiazolin-5-on 11a umlagert. Eine analoge Isomerisierung ist auch von Kvitko und Mitarbeitern beschrieben worden [19]: Bei der Behandlung von Thiohippursäure mit Vilsmeier-Reagenz wird ein 1:1-Gemisch von 4-Dimethylaminomethylen-2-phenyl-2-oxazolin-5-thion und -2-thiazolin-5-on erhalten [19].

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die säurekatalysierte Amidcyclisierung einen präparativ einfachen und ausgiebigen Weg zur Synthese von 2-Oxazolin-5-onen und deren Schwefelanalogen darstellt. Über Anwendungen dieser Cyclisierungen zur Synthese weiterer heterocyclischer Verbindungen sowie zur Racematspaltung (Schemata 3,4) wird in einer folgenden Mitteilung berichtet.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, für finanzielle Unterstützung.

⁶ N-Benzoyl- α -aminosäureamide cyclisieren unter dem Einfluss von Trifluoressigsäureanhydrid zu 2-Phenyl-trifluoracetamido-oxazolen [14].

⁷ 4,4-Disubstituierte 2-Thiazolin-thione wurden bisher offenbar nur bei der thermischen Isomerisierung der Primärprodukte aus den Umsetzungen von 3-Amino-2H-azirinen mit Schwefelkohlenstoff erhalten [15]. Allerdings tragen alle Vertreter einen Aminosubstituenten an C(2). Für 4-Methylen-2-thiazolin-5-thion-Derivate siehe [16].

⁸ 4-Methylen-2-oxazolin-5-thione sind von verschiedenen Arbeitsgruppen beschrieben worden (vgl. z.B. [16,17]), 4,4-disubstituierte 2-Oxazolin-5-thione scheinen dagegen unbekannt zu sein.

Literaturverzeichnis

- 1 W. Steglich: Fortschr. Chem. Forsch. 12, 77 (1969).
- 2 R. Filler und Y. S. Rao: Adv. Heterocycl. Chem. 21, 175 (1977);
A. K. Mukerjee und P. Kumar; Heterocycles 16, 1995 (1981).
- 3 C. F. Hoyng, M. McKenna und K. Novak: Synth. Commun. 10, 761 (1980);
vgl. auch R. S. Lott, E. G. Breitholle und C. H. Stammer: J. Org. Chem. 45, 1151 (1980);
G. Schulz, T. Andries und W. Steglich: Synth. Commun. 10, 405 (1980).
- 4 D. Obrecht und H. Heimgartner: Helv. Chim. Acta 64, 482 (1981).
- 5 N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, H. Schmid und W. E. Oberhänsli: Helv. Chim. Acta 59, 2149 (1976).
- 6 R. Lohmar und W. Steglich: Chem. Ber. 113, 3706 (1980);
B. Kübel, P. Gruber, R. Hurnaus und W. Steglich: *ibid.* 112, 128 (1979).
- 7 W. C. Still, M. Kahn und A. Mitra: J. Org. Chem. 43, 2923 (1978).
- 8 J. L. O'Brien und C. Niemann: J. Am. Chem. Soc. 79, 80 (1957).
- 9 R. Filler: Adv. Heterocycl. Chem. 4, 75 (1965).
- 10 M. Goodman und W. J. McGahren: Tetrahedron 23, 2031 (1967).
- 11 H. Fritz, P. Hug, S.-O. Lawesson, E. Logemann, B. S. Pedersen, H. Sauter, S. Scheibye und T. Winkler: Bull. Soc. Chim. Belg. 87, 525 (1978);
S. Scheibye, B. S. Pedersen und S.-O. Lawesson: *ibid.* 87, 229 (1978);
St. Raucher und P. Klein: Tetrahedron Lett. 1980, 4061.
- 12 P. Edman: Acta Chem. Scand. 10, 761 (1956).
- 13 G. C. Barrett: Tetrahedron 34, 611 (1978); siehe auch G. C. Barrett und A. R. Kokhar: J. Chem. Soc. (C) 1969, 1117; G. C. Barrett: *ibid.* 1969, 1123 und dort zit. Lit.
- 14 J.-P. Fleury, A. Baysang und D. Clerin: Bull. Soc. Chim. France 1969, 4108;
D. Clerin, G. Kille und J.-P. Fleury: Tetrahedron 30, 469 (1974).
- 15 S. Chaloupka, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, P. Schönholzer und K. Bernauer: Helv. Chim. Acta 59, 2566 (1976);
E. Schaumann, E. Kausch, S. Grabley und H. Behr: Chem. Ber. 111, 1486 (1978).
- 16 B. Ya. Simkin, V. A. Bren und V. I. Minkin: J. Org. Chem. USSR 13, 1581 (1977);
I. Ya. Kvitko: *ibid.* 15, 2341 (1979).
- 17 R. F. C. Brown, I. D. Rae und S. Sternhell: Austral. J. Chem. 18, 61 (1965);
M. A. F. Elkaschef, M. E. Yassin und M. A. Salah: Acta Chim. Budapest 80, 119 (1974) (Chem. Abstr. 80, 95819 (1974)).
- 18 P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Hoet und L. Ghosez: Tetrahedron 30, 3737 (1974).
- 19 I. Ya. Kvitko, V. A. Smirnova und A. V. El'tsov: Khim. Geterotsikl. Soedin. 1980, 36 (Chem. Abstr. 92, 215325 (1980)).

Synthese von 1-Hydroxynorbornen aus Norcampher*

Wolfgang Luef und Reinhart Keese**

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

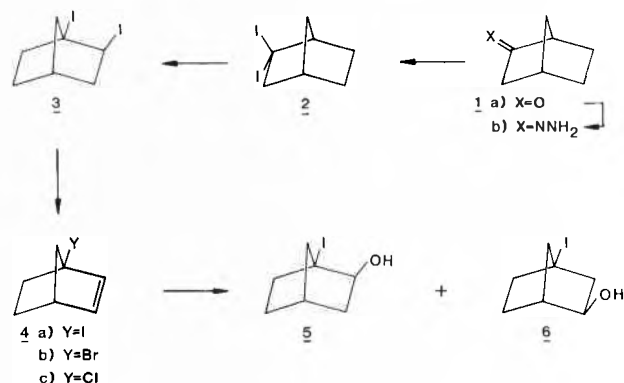
Herrn Prof. Dr. Hans Nitschmann zum 75. Geburtstag gewidmet

Abstract

1-Hydroxynorbornene was prepared from norcamphor with a total yield of 25% over five steps.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die *Bredt*-Regel [1] benötigen wir konfigurationsisomere 1,2-disubstituierte Norbornane, die einer reduktiven Eliminierung unterworfen werden können. Hierfür kamen insbesondere 1-Halogen-2-exo-norbornanole in Frage, die durch Hydroborierung der 1-Halogennorbornene **4a-c** hergestellt werden konnten. Diese sind ihrerseits leicht aus Norcampher zugänglich [2]. Beispielsweise entsteht bei der Hydroborierung von 1-Jodnorbornen (**4a**) ein 66:34 Gemisch der Jodalkohole **5** und **6**, die chromatographisch aufgetrennt werden können [3].

Schema 1:



Beim Vergleich der Regioselektivität der Hydroborierung von **4a-c** war uns aufgefallen, dass das Verhältnis der gebildeten Halogenhydrine nur wenig von der Art des Halogens abhing. Dies veranlasst uns, die Regioselektivität elektrophil induzierter Additionsreaktionen von

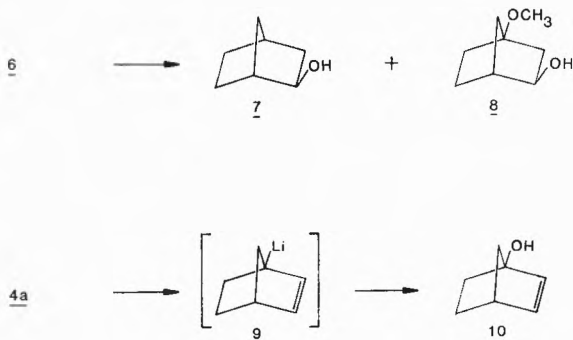
* Eingegangen am 11. Januar 1982.

** Korrespondenz-Autor

Norbornenen in Abhängigkeit von Substituenten am Brückenkopf näher zu untersuchen. Zu diesem Zweck haben wir zunächst 1-Hydroxynorbornen (**10**) [4] auf einem neuen Weg hergestellt.

Auf Grund unserer Erfahrungen mit der Totalsynthese von reinen 1,2-disubstituierten Norbornanen [5] bevorzugten wir für die Herstellung von **10** solche Reaktionen, bei denen eine der leicht zugänglichen funktionellen Gruppen am Brückenkopf des Norbornangerüsts direkt durch eine Hydroxy- oder Methoxygruppe ausgetauscht wird. Neben dem klassischen Verfahren zur Substitution am Brückenkopf, bei dem eine Aminogruppe nach Diazotierung durch eine andere funktionelle Gruppe ersetzt werden kann [4], kommt hierfür die Photolyse von Alkylhalogeniden [6] sowie ein Halogenid-Lithium-Austausch in Frage. Bei der Photolyse des leicht zugänglichen Jodalkohols **6** (Schema 1) in Methanol entstanden, wie erwartet, 1-Methoxynorbornanol (**8**) und Norbornanol (**7**) (Schema 2). Während bei der Photolyse von 1-Jodnorbornan [6] jedoch bis zu 76 % 1-Methoxynorbornan gebildet wird, entsteht aus **6** die Methoxyverbindung **8** nur zu 15%; als Hauptprodukt wurde **7** isoliert.

Schema 2:



Präparativ befriedigend konnte 1-Hydroxynorbornen (**10**) direkt aus 1-Jodnorbornen (**4**) hergestellt werden: dazu wurde **4** bei -75°C in Diethylether erst mit tert.-Butyllithium und dann mit Luft zur Reaktion gebracht (Schema 2). Bei der anschliessenden reduktiven Aufarbeitung entsteht 1-Hydroxynorbornen (**10**) mit einer auf Norcampher (**1a**) bezogenen Gesamtausbeute von 25%.

Neben dem Einfluss von Substituenten am Brückenkopf auf die Regio- und Stereoselektivität elektrophil induzierter Reaktionen der Doppelbindung in Norbornen harren die chemischen Besonderheiten von **9**, das als orthogonales Allylanion anzusehen ist, der Aufdeckung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben siehe [7] des Literaturverzeichnisses.

1-Hydroxynorbornen (**10**). Bei -75°C wurden 14,49 g (65,83 mMol) **4a** [2] in 100 mL abs. Ether langsam mit 98 mL einer 1,36 N-Lösung von tert.-Butyllithium in Pentan (Fluka, prakt.) versetzt. Nach 3,5 Std. wurde ein trockener Luftstrom eingeleitet und über Nacht bei -20°C stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen, mit 150 mL einer konz. Lösung von Eisen(II)-sulfat versetzt und filtriert. Aus dem Filtrat wurde ein gelbliches Öl erhalten, das an Kieselgel mit Methylenechlorid und Ether chromatographiert wurde und 4,59 g (64 % d. Th.) **10** ergab. Smp. $104-105^{\circ}\text{C}$ nach Sublimation. Rf (Kieselgel/Methylenechlorid) 0,24; (Kieselgel/Ether) 0,58.

IR: 3600s, 3450m, 1578w, 1340s, 1293s, 1143s, 1059s, 919m, 909m, 615m. $^1\text{H-NMR}$: 0,85–2,25 (Signalhaufen, 6H), 2,65–2,90 (m, 1H), 3,4 (s, 1H), 5,95–6,2 (~AB-System, 2H). MS: 110 (M^+ , 11), 95 (41), 83 (16), 82 (100), 81 (18), 39 (23). Bei der Reaktion von **10** mit Essigsäureanhydrid entstand ein Ester, dessen IR-Spektrum gleiche Banden wie 1-Acetylnorbornen [4] aufwies.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.046–0.78 und 2.690–0.80) unterstützt.

Literaturverzeichnis

- 1 R. Keese: *Angew. Chem.* 87,568 (1975); *Angew. Chem. Internat. Ed.* 14, 528 (1975).
- 2 **4a**: R. Keese und E.-P. Krebs: *Angew. Chem.* 83, 254 (1971), *Angew. Chem. Internat. Ed.* 10, 262 (1971); E.-P. Krebs: Dissertation Nr. 4944, ETH, 1972; vgl. auch [3].
4b: J. Frank: Diplomarbeit, ETH Zürich, 1969; W. Luef: Diplomarbeit, Universität Bern, 1981.
4c: A. J. Fry und W. B. Farnham: *J. Org. Chem.* 34, 2314 (1969).
- 3 H. Camenzind, E.-P. Krebs und R. Keese: noch unveröffentlicht; H. Camenzind: Dissertation, Universität Bern, 1981.
- 4 a: J. W. Wilt, C. T. Parsons, C. A. Schneider, D. G. Schultenover S. J. und W. J. Wagner: *J. Org. Chem.* 33, 694 (1968).
b: P. v. R. Schleyer, P. J. Stang und D. J. Raber: *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 4725 (1970), Fussnote (11).
- 5 R. Keese und E.-P. Krebs: *Angew. Chem.* 84, 540 (1972); *Angew. Chem. Internat. Ed.* 11, 518 (1972).
- 6 G. S. Poindexter und P. J. Kropp: *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 7142 (1974).
- 7 E. Stamm, H.-R. Leu und R. Keese: *Helv. Chim. Acta* 62, 2174 (1979).

Vortragsreferate

Chemische Gesellschaft Fribourg

1. Dezember 1981

K. P. Berg¹, H. Reimann¹, P. M. Robertson², K. Schleich³ und P. Seiler³, Hoffmann-La Roche + Co. Basel

Präparative elektrolytische Methoden in der Vitamin-C-Synthese

Während die Elektrochemie in der Analytik ihren festen Platz hat, wird sie in der organischen Synthese meist nicht routinemässig angewendet. Auch in der industriellen Produktion organischer Verbindungen wird die Elektrochemie nur selten eingesetzt. Die erfolgreichste Ausnahme ist die kathodische Hydromerisierung von Acrylonitril zu Adiponitril. Die mannigfachen Gründe, die zu dieser Situation geführt haben, sind: Ungenügende Elektrodenstabilität, komplexer Reaktor (Zelle), niedrige Leitfähigkeit des Elektrolyten oder schlechte Löslichkeit der organischen Ausgangsprodukte, und nicht zuletzt die dem Synthetiker unvertraute Verfahrensweise.

Die synthetischen Möglichkeiten der organischen Elektrochemie werden gestreift, die apparativen und physikochemischen Aspekte beleuchtet und die Probleme bei der Übertragung in den technischen Bereich diskutiert. Schliesslich wird versucht, die Vor- und Nachteile, die oft ins Feld geführt werden, gegeneinander abzuwägen. Speziell werden die Anwendungsmöglichkeiten der Elektrochemie in der Vitamin-C-Synthese besprochen. Breiten Raum nimmt dabei die anodische Oxidation von Diaceton-L-sorbose zu Diaceton-2-keto-L-gulonsäure als Alternative zur Oxidation mit Hypochlorit, Permanganat oder Luftsauerstoff in Gegenwart eines Katalysators ein.

Die ersten Patente für diese anodische Oxidation wurden bereits 1945 erteilt. Eine Technifizierung dieses Syntheseschrittes gelang jedoch nicht, da man offenbar an der Entwicklung einer kostengünstigen Zelle scheiterte. Der erforderliche hohe Umsatzungsgrad bedingt niedrige Stromdichten, was zu einer prohibitiv hohen Anzahl konventioneller Zellen führt. Infolge der dichten Packung der Elektroden ermöglicht die «Swiss-Roll»-Zelle die Anwendung niedriger Stromdichten, ohne dass der Platzbedarf stark ansteigt. Diese diaphragmenlose Zelle eignet sich sehr gut für die anodische Oxidation von Diaceton-L-sorbose. Dank der guten Löslichkeit von Ausgangs- und Endprodukt kann wässrige Natronlauge als Leitelektrolyt eingesetzt werden. Damit ist die Verwendung von Nickelelektroden möglich. Die hohe Leitfähigkeit und der geringe Elektrodenabstand in der «Swiss-Roll»-Zelle führen zu einem kleinen Spannungsabfall, so dass der Verbrauch elektrischer Energie vergleichsweise gering ist. Die Aufarbeitungsmethode und die Ausbeute an Diaceton-2-keto-L-gulonsäure entsprechen denjenigen des konventionellen Verfahrens. Ein weiterer, nicht zu unterschätzender Vorteil besteht darin, dass der kathodisch entstehende Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung von Glucose zu Sorbit, der ersten Stufe der Vitamin-C-Synthese, gebraucht werden kann.

Die Entwicklung der «Swiss-Roll»-Zelle und dieses elektrochemischen Verfahrens vom Grammbereich im Labor bis zur Betriebsgrösse im Tonnenmassstab wird eingehend erläutert.

Autoreferat (P. Seiler)

- 1 F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Grenzach, BRD.
- 2 Technisch-Chemisches Labor, ETH, Zürich.
- 3 Zentrale Forschungseinheiten, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel.

Chemische Gesellschaft Zürich

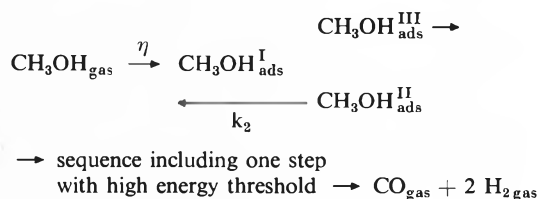
2. Dezember 1981

Friedrich Steinbach und Joachim Schütte, Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

Relaxationsmethoden zur Beobachtung intermediärer Spezies in heterogen katalytischen Reaktionen

Die Verknüpfung der Elementarschritte einer katalytischen Reaktion, wie sie aus den statischen Untersuchungen der modernen Oberflächenspektroskopien erhalten werden, mit den zahlreichen Einzelschritten, die unter technischen Einsatzbedingungen ablaufen, ist nicht eindeutig. Abgesehen von Unterschieden der angewandten Temperaturen und Drücke werden in spektroskopischen Oberflächenuntersuchungen in aller Regel Gleichgewichte der Adsorption von Reaktanden und Produkten untersucht. Die intermediären Spezies und die Oberflächenbedeckungen während des Flusses einer katalytischen Reaktion sind jedoch zweifellos von anderer Art als die Gleichgewichtszustände.

Mit Molekularstrahl-Relaxationsspektrometrie (MBRS) [1–5] lässt sich die Lücke zwischen statischen Experimenten und praktischen Verhältnissen zumindest teilweise schliessen. MBRS ist in der Lage, das Gefüge der Elementarschritte, wie sie bei stationärer Belastung des Katalysators auftreten, aufzulösen: Zahl und Reihenfolge der Elementarschritte, Molekularität, Relaxationszeit und Schwellenenergie des Einzelschritts können bestimmt werden. Mittels zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie ist gleichzeitig die direkte Beobachtung der an der Oberfläche vorhandenen intermediären Spezies möglich.



Diese Methode wird zur Aufklärung der Elementarschritte des katalytischen Zerfalls von CH_3OH an polykristallinem Fe benutzt. Damit wird die Lücke im bereits vor Einführung der zeitaufgelösten PES festgestellten Mechanismus [4] geschlossen. Aus Gleichstromexperimenten bei verminderter Katalysatortemperatur ergeben sich Identität und Reihenfolge des Auftretens der verschiedenen Zwischenspezies: Bei 90 K wird CH_3OH am Fe kondensiert (UPS-Peaks bei 13.3; 11.5; 8.8; 7.0 eV). Bei 130 K beginnt die Dissoziation, es entsteht $\text{CH}_3\text{O}_{\text{ads}}$ (10.1 u. 5.8 eV). Bei weiterer Temperaturerhöhung werden Umordnung und weitere H-Abgabe beobachtet (Verschiebungen der beiden Peaks). Schliesslich wird ab 250 K eine Spezies CHO_{ads} mit bereits stark gedehnter C–O-Bindung gebildet (8.9 u. 5.0 eV). Ab 300 K wird die Dissoziation dieser Spezies in CH_{ads} und O_{ads} deutlich, der 8.9 eV-Peak nimmt ab, und es bleibt ein breiter Peak bei 5.0 eV als einziges Signal der Oberflächenspezies; dieses ist bis 900 K hinauf messbar. Mit moduliertem Strahl und fest eingestellter Spektrometerenergie kann das Zeitverhalten dieser Spezies in MBRS-Experimenten untersucht werden.

Diese Experimente geben Auskunft über das Zeitverhalten intermediärer Oberflächenspezies, das sich in Zunahme und Abklingen einer PES-Intensität dieser Spezies manifestiert. Mit UPS können Modulationsperioden bis herab zu 10 ms verfolgt

werden, dies führt zu einer Auflösung von 1 ms für Relaxationszeiten.

Die Einführung der Relaxationszeit ermöglicht eine sehr empfindliche und eindeutige Entscheidung bezüglich des chemischen Ursprungs eines Peaks im PE-Spektrum, da die mögliche partielle Überlappung verschiedener Komponenten eines Peaks über deren Relaxationszeiten aufgelöst werden kann: Ein Peak, der nur von einer intermediären Spezies hervorgerufen wird, hat im Maximum und an den Flanken die gleiche Relaxationszeit; ein Peak, gebildet durch Überlappung von Peaks verschiedener Oberflächenspezies, zeigt in verschiedenen Bereichen unterschiedliche Relaxationszeiten. Der 5.0 eV-Peak hat bei Temperaturen oberhalb 650 K im Maximum sowie in allen Flankenbereichen eine einheitliche Relaxationszeit in der Größenordnung 1 s und ein identisches Funktionsmuster: Er wird von einer intermediären Oberflächenspezies allein erzeugt, deren Zeitverhalten die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte des gesamten Zerfallsprozesses enthält. Diese Zeitabhängigkeit ist komplex und von der Arbeitstemperatur und dem Ausmass der Oberflächenverunreinigungen des Fe abhängig; diese werden von der Reaktion selbst erzeugt. Anstieg und Abfall der Intensität des 5.0 eV-Peaks enthalten e-Funktionen sowie Funktionen mit tanh, $1/t$ und cotanh. Bildung und Abbau der intermediären Spezies verlaufen also in mehreren mono- und bimolekularen Schritten, deren relative Stärke die Form des Zeitgesetzes bestimmt.

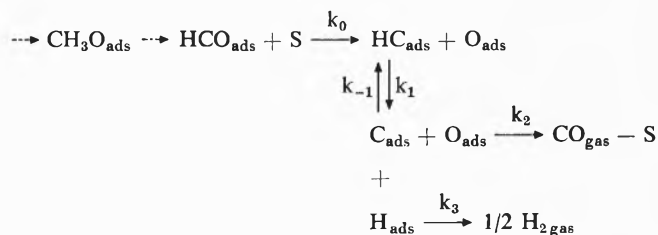
Zur Beschreibung der Zu- und Abnahme der Konzentration der betrachteten Oberflächenspezies wird folgende Differentialgleichung angesetzt:

$$dn/dt = a - bn - cn^2$$

mit n , der Konzentration der Oberflächenspezies, sowie den zunächst voneinander unabhängigen Parametern a , b , c ; sie stellen Geschwindigkeitskonstanten bzw. Funktionen dieser dar. Die Gleichung enthält einen zeitunabhängigen Einlauf, die Zeitbegrenzung liegt im Auslauf, der mono- und bimolekulare Schritte enthält. Die Zeitunabhängigkeit des Einlaufs folgt aus spektroskopischen Ergebnissen in Gleichstromexperimenten: Sowohl die UP- als auch die XP-Spektren zeigen, dass oberhalb 650 K mit entsprechender Lebensdauer nur dissoziierte Spezies an der Oberfläche vorliegen: Die Zeitkonstante der Bildungsreaktion der betrachteten Spezies ist demnach wesentlich kleiner als die Zeitkonstanten der Weiterreaktionen. Die Lösungen der Differentialgleichung sind Zeitfunktionen, die die gemessenen Signalformen im Anstieg und Abfall richtig wiedergeben müssen. Somit werden die Parameter a , b , c mittels nichtlinearer Regression für die verschiedenen gemessenen Signalformen berechnet. Eine weitere Information ist durch das Temperaturverhalten dieser Parameter gegeben, wie es sich im Arrheniuauftrag äussert. Mehrere Abschnitte mit unterschiedlicher Steigung zeigen, dass die Parameter a , b , c mehrere Geschwindigkeitskonstanten enthalten. Zur Lösung des funktionalen Zusammenhangs der Geschwindigkeitskonstanten werden die effektiven Relaxationszeiten und Signalamplituden benutzt.

Es ergibt sich folgendes: Der Einlauf ist durch die Dissoziation des HC-O_{ads} in HC_{ads} und O_{ads} gegeben. Diese Dissoziation wird offenbar durch die bereits vorhandenen Dissoziationsprodukte begünstigt, denn oberhalb 790 K nimmt der Einlauf stark ab; gleichzeitig dominiert nun die bimolekulare CO-Desorption. Daneben treten ein weiterer bimolekularer und ein monomolekularer Schritt auf. Der erstere wird der Rekombination von H_{ads} mit C_{ads} zu CH_{ads} zugeordnet; das wird durch den XPS-Nachweis des CH_{ads} bis zur Temperaturgrenze von 790 K bestätigt. Die unterschiedlichen gemessenen Signalformen erklären sich aus entsprechenden Kombinationen dieser Grundschritte.

Dementsprechend muss der Mechanismus der Reaktionen der adsorbierten Spezies folgende Schritte enthalten:



Die zeitaufgelöst UP-spektroskopisch beobachtete Spezies ist C_{ads} . Entscheidend für den Gesamtvorgang ist der Platz S, der die Dissoziation begünstigt und bei Desorption des CO vernichtet wird. Die Aktivierungsenergien der einzelnen Schritte betragen:

$$\begin{array}{l} E_0 \text{ (HCO-Dissoziation)} = 80 \text{ kJ/mol} \\ E_{-1} \text{ (C-H-Addition)} = 21 \text{ kJ/mol} \\ E_2 \text{ (CO-Desorption)} = 254 \text{ kJ/mol} \end{array}$$

Die Aktivierungsenergie E_0 der Dissoziation des HCO_{ads} wird auch in einem Gleichstrom-Flusseperiment gemessen, in dem die Fläche des 8.9 eV-Peaks als Mass für die Oberflächenkonzentration des HCO_{ads} benutzt wird.

Mittels der Relaxationsmethoden und zeitaufgelöster PES wird so ein tiefgreifendes Verständnis der Elementarschritte im Reaktionsfluss gewonnen, das in der Weiterführung zur Optimierung der Katalysatoren genutzt werden kann. Autoreferat

Literatur

- 1 F. Steinbach and V. Hausen: Surface Sci. 62, 504 (1977).
- 2 F. Steinbach and D. Hofer: Surface Sci. 79, 311 (1979).
- 3 F. Steinbach and J. Schütte: Surface Sci. 88, 498 (1979).
- 4 F. Steinbach, H.-J. Spengler, H.-J. Bohlmann, J. Hynding: Proc. 7th International Congress on Catalysis, Tokyo, 1980, Kodansha, Tokyo, 1981, S. 122.
- 5 F. Steinbach and H.-J. Spengler: Surface Sci 104, 318 (1981).

Chemische Gesellschaft Zürich

9. Dezember 1981

Prof. Dr. H. Baumgärtel, Institut für Physikalische Chemie der Freien Universität Berlin, Takustr. 3, D-1000 Berlin 33

Einige Aspekte der Synchrotronstrahlung und ihrer Anwendung auf chemische Probleme

Synchrotronstrahlung nennt man die elektromagnetische Strahlung, welche von geladenen Teilchen emittiert wird, die sich mit hoher relativistischer Geschwindigkeit auf Kreisbahnen bewegen. Von praktischer Bedeutung als Synchrotronstrahlungsquellen sind heute Elektronenbeschleuniger und Elektronenspeicherringe.

Die Synchrotronstrahlung besitzt folgende bemerkenswerte Eigenschaften:

1. Es wird ein kontinuierliches Spektrum zwischen dem Röntgengebiet und dem sehr langwelligen Infrarot zur Verfügung gestellt. In allen Bereichen des Spektrums kann man mit 10^{12} – 10^{15} Photonen pro $\text{\AA} \cdot \text{sec}$ rechnen.
2. Die Strahlung ist gepulst, wobei die typischen Pulsängen der Lichtblitze um 0,2 nsec liegen und die Pulsabstände zwischen 2 nsec und knapp einer μsec betragen. Beide Grössen sind prinzipiell variierbar.
3. Synchrotronstrahlung ist in der Ebene des Elektronenumlaufs linear polarisiert, wobei der \vec{E} -Vektor parallel zu dieser Ebene liegt; zirkulare Polarisation tritt oberhalb und unterhalb der Ebene des Elektronenorbites auf.

4. Die Strahlung wird mit sehr kleinem Öffnungswinkel (ca. 1 mrad) tangential zur Elektronenbahn emittiert («Scheinwerfer-effekt»).

5. Die Daten der Synchrotronstrahlung (spektrale Energieverteilung, Photonenfluss in einem vorgegebenen Raumwinkel, Polarisationsgrad) sind aus den Daten der Quelle (Energie der Elektronen, gespeicherter Strom, Magnetfeldstärke im Ablenk-magneten, Radius der Ablenkbahn) absolut berechenbar.

6. Es liegt eine Lichtquelle im Ultrahochvakuum vor, im Gegen-satz zu Gasentladungslampen.

7. Es werden sehr kleine geometrische Dimensionen (ca. 0,1 mm²) der Lichtquelle erreicht.

In letzter Zeit sind einige ausführliche Monographien erschie-nen [1, 2, 3], die die Eigenschaften, die Instrumentierung und die Anwendung der Synchrotronstrahlung beschreiben. Neben der Atom- und Molekülphysik, der Festkörper- und Oberflächen-physik besteht in zunehmendem Masse Interesse für einschlä-gige Experimente auf dem Gebiet der Chemie, Molekularbiolo-gie und Medizin. Die Bedeutung der Synchrotronstrahlung für die Entwicklung moderner Technologien ist kaum zu unter-schätzen. Im folgenden werden einige Arbeitsgebiete angespro-chen, die in der Chemie von besonderem Interesse sind und bei denen die Anwendung von Synchrotronstrahlung wesentliche Vorteile gegenüber konventionellen Lichtquellen bietet.

1. Durch Photoionisation mit SS. ist die photolytische Erzeu-gung von Molekülionen aus typischen organischen Molekülen uneingeschränkt möglich. Die Photoionisationsmassenspek-trometrie liefert Auskunft über das weitere Schicksal, das diese bei ihrem Zerfall erleiden. Nimmt man Ausbeutekurven von Fragmentationen in Abhängigkeit von der eingestrahnten Energie auf (Photoionenspektren), so erhält man über die Auftrittspo-tentiale von Fragmentierungsreaktionen einen breiten Zugang zur Thermochemie. Die Bedeutung von Bildungsenthalpien, Bindungsenergien, Ringspannungsenergien usw. ist kaum zu unterschätzen. Die heute verfügbare Vakuumtechnik erlaubt Untersuchungen dieser Art auch unter den Bedingungen der Hochdruckmassenspektrometrie.

Auch der Photoelektronenspektroskopie werden neue experi-mentelle Möglichkeiten erschlossen. Die Resonanzphotoelek-tronenspektroskopie, bei der Photoelektronen konstanter Energie (häufig $E_{kin}(e^-) = 0$) bei variabler Anregungsenergie registriert werden, dürfte bald durch Experimente ergänzt werden, bei der sowohl die Anregungsenergie wie die kinetische Energie der Photoelektronen uneingeschränkt kontrollierbar ist.

Die Entwicklung auf dem Gebiet der Röntgenmonochromato-ren lässt erwarten, dass die ESCA-Spektroskopie mehr und mehr auf organische Moleküle angewendet wird.

2. Die Zeitstruktur der SS. schafft in Verbindung mit ihrer hohen Intensität und der frei zugänglichen Anregungsenergie ideale Voraussetzungen für Lebensdauermessungen von ange-regten Zuständen.

Hierbei ist besonders an die Messung von Fluoreszenzabkling-kurven mit verschiedenen experimentellen Verfahren zu den-ken. Diese Entwicklung ist nicht nur für Untersuchungen zur Dynamik von photochemischen Prozessen von Interesse, sie findet zunehmend Eingang in die Molekularbiologie, deren Problemstellung vielfach unter Verwendung von Fluoreszenz-labeling untersucht werden kann.

Laufzeitmessungen an Photoionen und verschiedene Koinzi-denztechniken (z. B. Photoionen- Photoelektronenkoinzidenz) liefern zunehmend bessere Informationen über die Dynamik molekularer Systeme beim unimolekularen Zerfall. Auf diesem Gebiet verspricht in der Zukunft die Kombination von SS. mit der Molekülstrahltechnik interessante Ergebnisse zum dynami-schen Verhalten von Molekülclustern.

3. Oberflächenuntersuchungen profitieren von den ausgezeich-neten Vakuumbedingungen moderner SS.-Quellen. Für die

Chemie sind hier neben den Eigenschaften reiner Oberflächen besonders die von adsorbierten Molekülen von Interesse, da die Wirkungsweise heterogener Katalysatoren auf molekularer Ebene vielfach noch nicht aufgeklärt ist.

4. Für die Strukturaufklärung sind Beugungsexperimente be-sonders wichtig. Die SS. erlaubt im langwelligen Röntgengebiet Untersuchungen, die zur Kleinwinkelstreuung komplementär sind. Darüberhinaus muss EXAFS besonders bei der Anwen-dung auf Oberflächen (SEXAFS) als aussichtsreiche analyti-sche Methode genannt werden. Sie erlaubt die Ortung von geringen Verunreinigungen, die in eine Oberfläche eingebaut sind.

5. Zur Untersuchung von intermolekularen Wechselwirkungen erscheint der extrem langwellige Teil der SS. ($\lambda \gtrsim 100 \mu$) beson-ders gut geeignet, da Lichtwellen mit vergleichbaren Eigen-schaften dort nicht bekannt sind. Autoreferat

Literatur

- 1 C. Kunz (Ed.) «Synchrotron Radiation»; Springer, Berlin 1979
- 2 F. Wuilleumier und Y. Farge: «Synchrotron Radiation, In-strumentation and New Developments», North Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1978.
- 3 D. L. Ederer und J. B. West: «Synchrotron Radiation, In-strumentation» North Holland Publ. Comp., Amsterdam 1980.

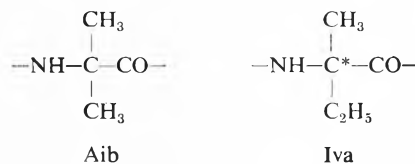
Berner Chemische Gesellschaft

16. Dezember 1981

Prof. Dr. C. Toniolo, Biopolymer Research Centre, C. N. R., Institute of Organic Chemistry, University of Padua, 35100 Padova/Italy

Preferred Conformation of Small Peptides

The current exploding interest for the variety of low molecular-weight peptides with relevant biological activities (hormones, antibiotics, releasing or inhibiting factors, chemotactic and sweetening agents, etc.) has prompted us to investigate in detail the conformational preferences of these substances and their model compounds thereof. In this lecture I wished to report our recent results on two sub-fields of the above general theme, namely linear peptides containing α, α -dialkylated α -amino acid residues and model peptides covalently bound to a soluble polymer.



A high content of α, α -dialkylated α -amino acid residues (Aib, Iva) characterizes the alamethicin family. These ionophoric peptide antibiotics alter the permeability of membranes by forming channels. Conformational energy calculations have shown that the Aib homopeptides adopt a set of φ, ψ torsional angles close to the region of α -(3.6₁₃) and 3_{10} -helices in the Ramachandran map. We have synthesized a number of frag-ments of antibiotics of the alamethicin family, using the oxazo-lone method to build up $(\text{Aib})_n$ (n to 5) chains protected at both ends and to couple them to C-terminal optically active segments. An X-ray diffraction analysis of $Z(\text{Aib})_n\text{OX}$ (n = 1-5; X = H, tBu), Z-Aib-Pro-Aib-OMe, Z(Aib)₃Val-OMe and Z(Aib)₃Val-Gly-OMe has clearly indicated that these small peptides assume in the solid state the 3_{10} -helix, characterized by

a series of C₁₀ intramolecularly hydrogen-bonded forms (type-III β -turns). An extensive study in solvents of low polarity, mimicking the membrane environment, has suggested that this regular structure would persist in solution also.

Chemical synthesis and conformational investigations of oligopeptides are often hampered by their low solubility in the most common organic solvents and in water. In order to overcome these limitations we have prepared several model homo-peptide series, derived from Gly, Ala, Val, Met, Glu (Bzl), and Lys (Z), having a solubilizing polymeric matrix as the C-terminal blocking group. To this purpose, poly-ethyleneglycol (PEG), HO(CH₂-CH₂HO(CH₂-CH₂H, its monomethyl ether and diamino derivatives have been employed, following the "liquid-phase" approach, first introduced by Mutter and Bayer in 1971. A conformational analysis, carried out by infrared absorption, has allowed us to establish the critical chain lengths for the onset of the β -structure (either parallel or antiparallel) and the α -helix in the solid state. It has also been possible to examine in detail the conformational preferences and stabilities of these PEG-bound peptides in a variety of solvents, including water (even for the peptides derived from the hydrophobic residues). Circular dichroism and infrared absorption techniques have been employed. β -Structure formation has been found to be the factor responsible for the abrupt drop in solubility of many peptides in the chain-length range of 5-10 residues, where a concomitant influence, seriously affecting coupling rates during stepwise peptide synthesis, has been observed. Finally, in order to delineate conformational effects upon the physico-chemical properties of a peptide, we are currently examining the preferred conformations of compounds in which a guest residue is inserted within a host homo-oligopeptide chain. Preliminary results, which include data on peptides having Pro, Cys (Bzl), Tyr (Bzl), Glu (Bzl), and Lys (Z) as the guest residue, were discussed.

Summarized by the author

Basler Chemische Gesellschaft

14. Januar 1982

Prof. Dr. Jerrold Meinwald, Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca, NY 14853/USA

Insects as Natural Products Chemists

The insects are a marvelously successful and highly diversified group of animals. Some species are directly useful to man, and many more play key roles which benefit us indirectly. On the negative side, insects can be vectors of disease, they can be agricultural pests, or forest pests. There are, therefore, a number of practical reasons why chemists might take a special interest in insect-related chemistry. Beyond these considerations, however, there are many more basic reasons why insect-related chemistry deserves attention. Insects interact chemically with members of their own species, with members of other animal species, and with plants. In the long range, an understanding of these interactions should improve our ability to regulate insect populations for human benefit, and at the same time increase our appreciation and enjoyment of some fascinating aspects of nature.

The Indian plant *Vetiveria zizanioides* provides an interesting example of plant-insect interaction. The essential oil from this plant, which is well known for its use in perfumery, is also an excellent insect repellent. Chemical fractionation reveals that the active constituents are found entirely among the carbonyl-containing components. Using ants and cockroaches for bioassays, we have shown that several previously characterized vetiver sesquiterpenoids are effective insect repellents, and we have also found two new sesquiterpene aldehydes which serve this role.

Turning to intraspecific insect interactions, as well as to other

forms of plant-insect interaction, studies of the defensive chemistry and the chemical communication system of an arctiid moth, *Utetheisa ornatrix*, have given us several new insights. The larvae of these moths feed on pyrrolizidine alkaloid containing plants (*Crotalaria* spp.), and the adults are protected against at least some predators by the alkaloid they are able to sequester. Since we had found that similar alkaloids serve as biosynthetic precursors of aphrodisiac pheromones in males of several species of danaid butterfly, we investigated the question of whether pyrrolizidine alkaloids give rise to male pheromones in *U. ornatrix* as well. Appropriate behavioral and chemical experiments have shown that the simple pyrrolizidine aldehyde, "hydroxydanaidal", the major component present on the coremata (courtship organs) of alkaloid-fed males, does serve as a sex pheromone in *U. ornatrix*. Clearly, there is economy in using a metabolite of a defensive alkaloid as a courtship pheromone. However, one can ask whether there may not be a deeper reason for the close chemical relationship between the defensive and communicative roles of the pyrrolizidine alkaloids. One intriguing possibility is that the female moths use the pheromone in mate selection to estimate the degree of chemical protection a male offers to her and to her offspring.

Two other arctiid moths, *Cretonotos transiens* and *C. gangis*, have recently given evidence for a quite unexpected function of an alkaloid in an insect's life. These arctiids, which live in northern Sumatra, are famous for the very large coremata which the males possess. We have found that these coremata yield hydroxydanaidal upon extraction, but only when the larvae have been fed either a pyrrolizidine alkaloid containing plant, or when a pure alkaloid is added to their food. While there are no published studies of the courtship of these moths, it is presumed that the hydroxydanaidal again serves as an aphrodisiac. However, the novel feature of our work with these insects is that the coremata of moths raised on an alkaloid-free diet not only lack the presumed pheromone, but also are very poorly developed. In these males, therefore, the morphology of the adult is effected by dietary alkaloid. As a consequence, females can obtain a visual as well as chemical indication of the degree of chemical protection a male possesses.

Returning to *Utetheisa ornatrix*, we have recently found two very interesting phenomena connected with the female moth's communication system. While we are not certain of the meaning of our results, the observations themselves raise some important general questions. The first of these observations concerns the mode of release of the female's pheromonal signal during "calling". The pheromone is released in a pulsed manner, rather than continuously! Electroantennogram recordings from a nearby male show the same, sharp pulses. At the moment, we can only speculate on the possible adaptive advantages of a pulsed chemical signal, although many can be imagined. With regard to the chemistry of the *U. ornatrix* female pheromone, we have another surprising result. Our original group of females was found to emit Z,Z,Z-3,6,9-heneicosatriene as its chief pheromone component. Studies on a more recently collected group of females now show the triene to have disappeared. In its place we find a related tetraene and diene. The structures and syntheses of these compounds were described, but the biological meaning of this apparent variability in pheromone composition remains to be rationalized.

It is clear that there is much more complexity to chemical communication among insects than was originally appreciated. It is also apparent that we have much to learn from the further study of the utilization of "natural products" among insects.

I take this opportunity to express my indebtedness to my biological collaborators and good friends, Professor Thomas Eisner and Professor Dietrich Schneider. It is only as a result of their inspired guidance, along with the dedicated efforts of my own research group, that I could present these new glimpses into the chemical ecology of insects.

Summarized by the author

Angewandte Chemie / Chemie-Ingenieurwesen

Abluftreinigung bei Lösemittlemissionen

Problematik der Abluftreinigung in Industriebetrieben unter besonderer Berücksichtigung der Herstellung von Packstoffen für die Lebensmittelindustrie.

Erich Kromer

Schüpbach AG, Buchmatt, CH-3400 Burgdorf

Abstract

The well-known purification processes for exhaust air containing solvents are compared with each other and for the two processes with the best results—adsorption through activated carbon and thermal incineration—economy and emission problems are being studied. Regarding solvents in exhausted air lower levels of concentration have been identified where a recovery is of no sense as well from the economical as also from the ecological point of view. For lack of other evaluation criterions, the legally fixed MAK-values (full-scale concentration on working place) have been used as scale to evaluate the different emission problems caused by exhaust air.

1. Einleitung

In vielen Industriebetrieben tritt lösemittelhaltige Abluft auf. Am Beispiel der Folienveredelungsindustrie wird die beim Bedrucken, Lackieren und Lackkaschieren von Bedarfsgegenständen auftretende Problematik der Reinigung lösemittelhaltiger Abluft beschrieben.

Diese Bedarfsgegenstände dienen zum Verpacken von Lebensmitteln, Kosmetika und Pharmazeutika. Sie unterliegen daher der Lebensmittelgesetzgebung. Diese fordert, dass von dem Packstoff auf das Füllgut keine technisch vermeidbaren Bestandteile übergehen, die das Füllgut geruchlich oder geschmacklich beeinträchtigen könnten. Folglich müssen beim Bedrucken, Lackieren und Lackkaschieren von Bedarfsgegenständen die Lösemittel weitgehend aus dem Packstoff entfernt werden. Dies kann nur durch Zuführung grosser Luftmengen erreicht werden. Entsprechend gering sind die Lösemittelkonzentrationen in der Abluft dieser Anlagen.

Vor diesem Hintergrund müssen die bekannten Abluftreinigungsverfahren unter den Gesichtspunkten der verfahrenstechnischen Anwendbarkeit, der Wirtschaftlichkeit und der Ökologie geprüft werden.

Ein Abluftreinigungsverfahren ist nur dann ökologisch sinnvoll, wenn die durch die Anwendung des Abluftreinigungsverfahrens verursachte Umweltbelastung geringer ist als die Umweltbelastung durch lösemittelhaltige Abluft ohne Anwendung des Abluftreinigungsverfahrens.

2. Technische Verfahren zur Minderung von Lösemittlemissionen

Zur Minderung der Emission organischer Stoffe in der Abluft sind folgende Verfahren entwickelt worden:

- Kondensation
- Physikalische Absorption
- Chemische Absorption
- Adsorption an der Oberfläche fester Stoffe
- Thermische Nachverbrennung
- Katalytische Nachverbrennung

2.1 Kodensation

Bei Abkühlung lösemittelhaltiger Abluft bis auf eine Temperatur unterhalb des Taupunktes der abzuscheidenden Lösemittel fällt solange Lösemittelkondensat an, bis die Partialdrucke dieser Lösemittel Werte entsprechend ihrem Gleichgewichtsdampfdruck bei der betreffenden Temperatur angenommen haben.

Es besteht daher die Möglichkeit, organische Dämpfe aus der Luft zum Teil dadurch abzuscheiden, indem das Gemisch gekühlt und das sich bildende Kondensat aus dem Gasstrom abgetrennt wird.

Aus den Dampfdruckkurven der beim Bedrucken und Lackieren von Bedarfsgegenständen verwendeten Lösemittel ergibt sich aber, dass die absolute Gleichgewichtsmassenkonzentration der Lösemitteldämpfe bei Temperaturen zwischen 0 und -20°C noch über den tatsächlich vorhandenen Massenkonzentrationen in der Abluft von Bedruckungs- und Lackiermaschinen liegt. Die Kondensation ist daher zur Minderung der Emission von Bedruckungs- und Lackiermaschinen nicht geeignet. Ausserdem ist das Abkühlen derart grosser Luftmengen, wie sie in vielen Betrieben auftreten, nicht unter vertretbarem Aufwand realisierbar.

2.2 Physikalische Absorption

Bei der physikalischen Absorption wird die Konzentration des Lösemitteldampfes in der Abluft durch Waschen mit Wasser oder organischen Lösemitteln vermindert. Die maximale Aufnahmefähigkeit (Beladung) der Waschflüssigkeit ist bei niedrigen Konzentrationen ge-

mäss dem Henryschen Gesetz proportional der Lösemittelkonzentration in der Abluft und ist bestimmt durch die Henrysche Konstante (eine stoffspezifische Löslichkeitskonstante).

Die in der Abluft enthaltenen Lösemitteldämpfe können durch die physikalische Absorption auf Konzentrationen unterhalb des Sättigungswertes entfernt werden. Nach der Absorption werden die ausgewaschenen Lösemittel destillativ oder durch Ausblasen mit Wasserdampf von der Waschflüssigkeit abgetrennt.

Bei den zur Reinigung anstehenden grossen Abgasvolumenströmen der Bedruckungs- und Lackiermaschinen kommt als Waschmedium nur Wasser in Frage. Für viele der hier eingesetzten Lösemittel ist aber die stoffspezifische Löslichkeitskonstante (Henrysche Konstante) so ungünstig, dass mit Wasser als Waschflüssigkeit kein befriedigender Auswaschgrad erreicht wird. Bei günstiger Löslichkeitskonstante, z. B. Äthanol, ist zwar der Auswaschgrad befriedigend; da aber eine destillative Rückgewinnung des Lösemittels riesige Energiemengen benötigt, entsteht bei diesem Verfahren ein anderes Abluftproblem, bei Verzicht auf Destillation ein Abwasserproblem. Das Umweltschutzproblem bleibt ungelöst.

2.3 Chemische Absorption

Bei der chemischen Absorption reagiert der aus der Abluft zu entfernende Stoff chemisch mit der Waschflüssigkeit unter Bildung nicht oder kaum flüchtiger Verbindungen. Dadurch können sehr niedrige Konzentrationen in der Abluft erreicht werden.

Wegen der weitgehenden Inertheit der meisten hier verwendeten Lösemittel kann dieses Verfahren aber nicht zur Reinigung der Abluft von Bedruckungs- und Lackiermaschinen eingesetzt werden.

2.4 Adsorption an der Oberfläche fester Stoffe

Die Adsorption reichert Lösemittel an feste Stoffe mit grosser innerer Oberfläche an, wie z. B. Aktivkohle (1200 m²/g) durch physikalische Adsorption, Kapillarkondensation und Chemisorption.

Die lösemittelhaltige Abluft wird von der Emissionsstelle durch ein Gebläse abgesaugt und durch mit Aktivkohle gefüllte Adsorber geleitet. Nach Adsorption des Lösemittels an der Aktivkohle tritt die gereinigte lösemittelarme Abluft aus.

Überschreitet die Lösemittelkonzentration in der Abluft einen Grenzwert, schaltet der Adsorber auf Desorption, und die Rohluft wird einem frischen Adsorber zugeleitet. Bei der Desorption wird Wasserdampf im Gegenstrom zur Beladerichtung durch die Aktivkohle geleitet. Der Spüldampf desorbiert die auf der Aktivkohle gebundenen Lösemittel, die sich mit dem Wasserdampf im Kondensator niederschlagen.

Ist das Lösemittel wasserunlöslich, trennt ein nachgeschalteter Abscheider das Lösemittel vom Wasserdampf-Kondensat, z. B. Toluol (Illustrationstiefdruck), Benzin, Benzol, chlorierten Kohlenwasserstoffen.

Die im Bereich Bedrucken und Lackieren von Bedarfsgegenständen verwendeten Lösemittel sind dagegen überwiegend wasserlöslich bzw. teilweise wasserlöslich. Deshalb fallen hier primär Kondensate aus 70 % Wasser und 30 % Lösemittel an. Die Entwässerung und Trennung der Kondensate in ihre Komponenten ist wegen der Bildung azeotroper Gemische (der verschiedenen Lösemittel untereinander und mit Wasser) sehr aufwendig, aber möglich.

Die Desorption ist auch mit Inertgas (z. B. Stickstoff) anstelle von Wasserdampf möglich. Die Temperaturen liegen bei diesem Verfahren mit ca. 200–280 °C deutlich höher als bei der Desorption mit Wasserdampf ($\vartheta = 120$ °C). Die restlose Abtrennung von Zersetzungsprodukten, z. B. wie Aldehyde und Essigsäure, die sich bei hohen Desorptionstemperaturen bilden, ist aber die Voraussetzung für eine Wiederverwendung der Lösemittel. Dieses Problem ist bis heute noch nicht befriedigend gelöst.

Das Problem der Entwässerung stellt sich auch bei der Desorption mit Inertgas, da die Kondensate in Abhängigkeit von Lösemittelkonzentration und Feuchte in der Abluft zwischen 10–20 % Wasser enthalten können.

2.5 Thermische Nachverbrennung

Bei der thermischen Nachverbrennung werden die in der Abluft enthaltenen Lösemittel bei Temperaturen zwischen 600 °C und 1000 °C zu Kohlendioxid und Wasser verbrannt.

Aufgrund der niedrigen Lösemittelkonzentrationen in der Abluft von Bedruckungs- und Lackiermaschinen braucht man ein «Stützfeuer», d. h. erhebliche Energiemengen, die in keinem Verhältnis zur Verringerung der Lösemittellemission stehen. Auch die bei der Verbrennung frei werdenden Umweltschadstoffe (wie Schwefeldioxid, Stickoxide, Benzol, Kohlenmonoxid) sprechen gegen dieses Verfahren, auf das noch im einzelnen eingegangen wird.

2.6 Katalytische Nachverbrennung

Im Gegensatz zur thermischen Nachverbrennung werden bei der katalytischen Verbrennung die organischen Stoffe an Katalysatoren (z. B. aus Palladium oder Platin) bei Temperaturen zwischen 300 °C bis 500 °C oxidiert.

Der Energieverbrauch ist bei der katalytischen Nachverbrennung wesentlich geringer als bei der thermischen. Allerdings werden die Katalysatoren in den hier zu untersuchenden Fällen so schnell inaktiviert, dass dieses Verfahren zur Abluftreinigung von Bedruckungs- und Lackiermaschinen nicht in Frage kommt. Ganz selten nur wird es bei der Verarbeitung spezieller Lacke eingesetzt.

3. Minderung der Lösemittlemissionen unter dem Gesichtspunkt von Ökonomie und Ökologie

Absorption, Kondensation und katalytische Nachverbrennung eignen sich nicht zur Minderung der Lösemittlemission im Bereich der Folienveredlung.

Rein technologisch ist die Minderung der Lösemittlemission mittels thermischer Nachverbrennung oder Adsorption unter bestimmten Voraussetzungen möglich. Beide Verfahren werden deshalb im folgenden etwas ausführlicher dargestellt.

3.1 Thermische Nachverbrennung (TNV)

Bei der TNV muss zur oxidativen Vernichtung der Lösemittel die lösemittelhaltige Abluft von ca. 50 °C auf 750 °C–800 °C erhitzt werden. Dies geschieht in zwei Stufen. Zunächst wird die Abluft über Wärmeaustauscher mit den Verbrennungsgasen von 750 °C–800 °C als Heizmedium auf ca. 500 °C und in einer zweiten Stufe durch Verbrennen von Heizöl oder Erdgas in einer speziellen Brennkammer auf die Verbrennungstemperatur von mindestens 750 °C erhitzt. Dabei werden die Lösemittel soweit verbrannt, dass die gesetzlichen Vorschriften bezüglich der Massenkonzentrationen organischer Verbindungen in der Abluft eingehalten werden. Da Erdgas nicht überall verfügbar ist, wird hier nur die Verwendung von Heizöl untersucht.

3.1.1 Wirtschaftlichkeit der thermischen Nachverbrennung

Die für die Erhitzung der lösemittelhaltigen Abluft benötigte Menge an Heizöl hängt in starkem Masse von der Lösemittelkonzentration in der Abluft ab und begrenzt den sinnvollen Einsatz dieses Verfahrens.

Als Beispiel diene hier eine TNV-Anlage für 50 000 m³/h, die an eine 9-Farben-Tiefdruckanlage angeschlossen werden kann. Der Heizölbedarf und die Gesamtkosten bezogen auf die Vernichtung von 1 t Lösemittel, müssen in Abhängigkeit der Lösemittelkonzentration berechnet werden.

Der Berechnung wurden folgende Werte zugrunde gelegt:

Abluftmenge	$V = 50\,000 \text{ m}^3/\text{h}$
Ablufttemperatur	$T_1 = 50 \text{ °C}$
Ablufttemperatur nach Wärmetauscher	$T_2 = 500 \text{ °C}$
Verbrennungstemperatur	$T_3 = 750 \text{ °C}$
Wirkungsgrad	$\eta = 75\%$
Dichte der Abluft	$\rho = 1,2 \text{ kg/m}^3$
Spez. Wärme der Abluft	$c_p = 1,004 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$
Heizwert für Heizöl EL	$Q_H = 42\,670 \text{ kJ/kg}$
Heizwert der Lösemittel	$Q_{LM} = 29\,280 \text{ kJ/kg}$
Lösemittelkonzentration in der Abluft	$K_{LM} = 1 \text{ bis } 13 \text{ g/m}^3$

Der *Energiebedarf* pro Stunde für die 2. Stufe unter Berücksichtigung der Energie der in der Abluft enthaltenen Lösemittel (LM) errechnet sich aus:

$$Q = \frac{V \cdot \rho \cdot c_p (T_3 - T_2)}{\eta} - \frac{V \cdot K_{LM} \cdot Q_{LM}}{1000}$$

Bei einer Lösemittelkonzentration von 1 g/m³ ergibt dies 50 kg Lösemittel pro Stunde bei einem Energiebedarf von:

$$Q = \frac{50\,000 \cdot 1,2 \cdot 1,004 \cdot 250}{0,75} - \frac{50\,000 \cdot 1 \cdot 29\,280}{1000} = 18\,616\,000 \text{ kJ/h}$$

Dies entspricht einem Heizölverbrauch von 436 kg/h bzw. umgerechnet auf die Verbrennung von 1000 kg Lösemittel 8 720 kg Heizöl.

Die entsprechende Berechnung ergibt für andere Lösemittelkonzentrationen die in Tabelle 1 enthaltenen Werte.

Tabelle 1: Energie- und Gesamtkosten zur Vernichtung von 1 t Lösemittel

Lösemittelkonzentration (g/m ³)	Heizölbedarf zur Vernichtung von 1 t LM	Kosten für Heizöl je 1 t LM	Betriebskosten zur Vernichtung von 1 t LM	Gesamtkosten zur Vernichtung von 1 t LM	Gesamtkosten je 1 t LM bei zusätzlicher Wärmerückgew.
1,0	8,720 t	5 232 Fr.	2 372 Fr.	7 604 Fr.	6 736 Fr.
2,5	3,080 t	1 848 Fr.	949 Fr.	2 797 Fr.	2 450 Fr.
5,0	1,196 t	718 Fr.	474 Fr.	1 192 Fr.	1 019 Fr.
10,0	0,255 t	153 Fr.	237 Fr.	390 Fr.	303 Fr.
13,0	0,038 t	23 Fr.	182 Fr.	205 Fr.	141 Fr.

Zur Berechnung der in Tabelle 1 enthaltenen Betriebskosten dienen die folgenden Grundlagen:

Investitionskosten für Gesamtanlage	1,2 Mio Fr.
Laufzeit der Anlage	2 600 Std. pro Jahr
Fixe Kosten pro Jahr	272 000 Fr.
Variable Kosten pro Jahr	36 400 Fr.
Gesamtbetriebskosten pro Jahr	308 400 Fr.
Heizölpreis	600 Fr. pro t

Bei einer zusätzlichen Energierückgewinnung aus der Abluft reduzieren sich die Gesamtkosten, wie dies in Tabelle 1, letzte Kolonne, dargestellt ist. Dabei wurde unterstellt, dass 4,187 · 10⁶ kJ der aufgewendeten Energie in der übrigen Produktion wieder Verwendung finden kann, wobei die Investitionskosten um 15 % höher liegen würden.

In dem für Folienveredlungsbetriebe problematischen Konzentrationsbereich von 1 bis 3 g LM/m³ werden also, wie Abb. 1 zeigt, zwischen 2,3 bis 8,7 t Heizöl benötigt, um 1 t Lösemittel zu vernichten. Dieser exorbitant hohe Heizölbedarf ist nicht nur eine erhebliche Kostenbelastung, sondern auch eine unverhältnismässige Vergeudung des knappen Rohöls.

Wirtschaftliche Gesichtspunkte sprechen ganz eindeutig gegen die sehr kosten- und energieintensive TNV. Es

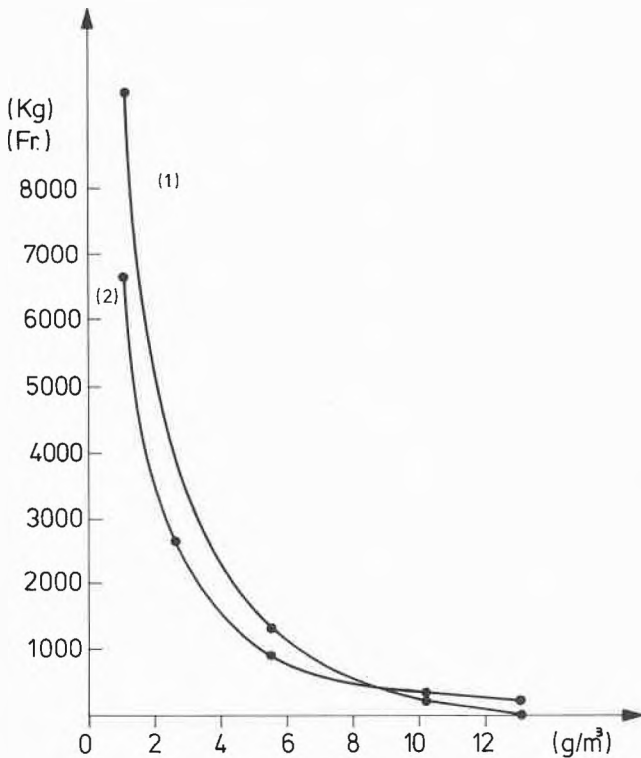


Abb. 1: Heizölbedarf (1) und Gesamtkosten (2) der TNV bei Vernichtung von 1 t Lösemittel in Abhängigkeit von der Lösemittelkonzentration in der Rohluft.

bleibt zu prüfen, ob das mit der TNV angestrebte ökologische Ziel, saubere Umwelt, den Aufwand rechtfertigt.

3.1.2 Ökologie der thermischen Nachverbrennung

Bei der TNV wird lösemittelhaltige Abluft unter Zusatz von Heizöl verbrannt. Dabei gehen anstelle der Lösemittel Verbrennungsprodukte und Wärme in die Umwelt. Ökologisch gesehen, tritt dabei eine Umweltbelastung an die Stelle der anderen. TNV ist nur dann ökologisch sinnvoll, wenn die Umweltbelastung bei ihrer Anwendung geringer ist als die durch Lösemittellemission.

Da die zur Verbrennung der Lösemittel notwendige Menge an Heizöl mit sinkender Lösemittelkonzentration stark zunimmt, wird auch die beim Verbrennungsprozess auftretende Schadstoffemission aus dem verbrannten Heizöl (bezogen auf eine Lösemittelleinheit) mit sinkender Lösemittelkonzentration zunehmen.

In den Verbrennungsgasen der thermischen Nachverbrennung werden u.a. folgende umweltbelastende Schadstoffe frei: Schwefeldioxid, Stickoxide, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Benzol, Russ und umweltbelastende Wärme.

Es gilt also, einen ökologischen break even point zu finden, der anzeigt, in welchem Konzentrationsbereich die Schadstoffemission der TNV geringer ist als die ursprüngliche Lösemittellemission. Dies setzt einen geeigneten Massstab zur Bewertung der verschiedenen Emissionen voraus. Nur: ihn gibt es noch nicht. So

müssen wir die MAK- (maximal zulässige Arbeitsplatzkonzentration)-Werte heranziehen. Dabei wird der MAK-Wert von SO₂ einer Schadeinheit gleichgesetzt. Somit beträgt die Schädlichkeit eines Stoffes x:

Anzahl der Schadeinheiten von 1 kg des Stoffes x.

$$= \frac{\text{MAK}_{\text{SO}_2}}{\text{MAK d. Stoffes x}} = \frac{13}{\text{MAK d. Stoffes x}}$$

Der Schwefelgehalt in Heizöl EL wird mit 0,3% angenommen. Tabelle 2 enthält einige ausgewählte MAK-Werte von Rauchgasen und Lösemitteln mit den dazugehörigen Schadeinheiten.

Tabelle 2: MAK-Werte mit dazugehörigen Schadeinheiten pro kg Emission

Emission	MAK mg/m ³	Anzahl Schadeinheiten/kg
<i>Rauchgase</i>		
SO ₂ nach MAK 1981	13	1
SO ₂ bez. empf. Pflanzen	-	7
NO ₂	9	1,44
CO ₂	9.000	0,0014
Benzol	6,5	2,0
Fluorwasserstoff	2,0	6,5
Chlorwasserstoff	7,0	1,9
<i>Lösemittel</i>		
Aceton	2.400	0,0054
Äthanol	1.900	0,0068
Äthylacetat	1.400	0,0093
Isopropanol	980	0,0133
Methyläthylketon	590	0,022
Mittelwert für Lösemittel		0,0114

Mit Hilfe der in Tabelle 2 errechneten Schadeinheiten je 1 kg Emission und der in Tabelle 3 errechneten Emissionsmenge in Funktion der Lösemittelkonzentration lassen sich die Lösemittellemissionen bzw. die bei der thermischen Nachverbrennung auftretenden Emissionen an Schadstoffen in Schadeinheiten umrechnen.

Tabelle 3:

LM-Konzentration (g/m ³)	Heizölbedarf für 1 t LM	SO ₂ -Emission	NO _x -Emission
1,0	8,720 t	52 kg	75 kg
2,5	3,080 t	19 kg	26 kg
5,0	1,196 t	7,2 kg	10 kg
10,0	0,255 t	1,5 kg	2,2 kg
13,0	0,038 t	0,24 kg	0,3 kg

Im folgenden werden nur Schwefeldioxidemissionen und Stickoxidemissionen quantitativ bewertet.

Entsprechend Tabelle 2 wird die Emission von 1 kg SO₂ mit 1 Schadeinheit bzw. 7 Schadeinheiten (Berücksichtigung empfindlicher Pflanzen), sowie die Emission von

1 kg NO_x mit 1.44 Schadeinheiten bewertet und in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4: Schadeinheiten, die bei der TNV von 1 t Lösemittel frei werden

LM-Konzentration (g/m ³)	durch NO _x	durch SO ₂		Summe der Schadeinheiten	
		MAK = 13 empf. Pfl.	MAK = 13 empf. Pfl.	MAK = 13 empf. Pfl.	MAK = 13 empf. Pfl.
1,0	108	52	364	160	472
2,5	37	19	133	56	170
5,0	14	7	49	21	63
10,0	3,2	1,5	11	4,7	14,2
13,0	0,4	0,24	2	0,64	2,4

Das Ergebnis dieser Berechnungen enthält Abb. 2 und sagt aus:

- Die bei der Emission von 1 t Lösemittel entstehende Umweltbelastung entspricht 11,4 Schadeinheiten und verläuft parallel zur Abszisse.
- Die zwei anderen Kurven zeigen die durch die TNV entstehende Umweltbelastung in Funktion der Löse-

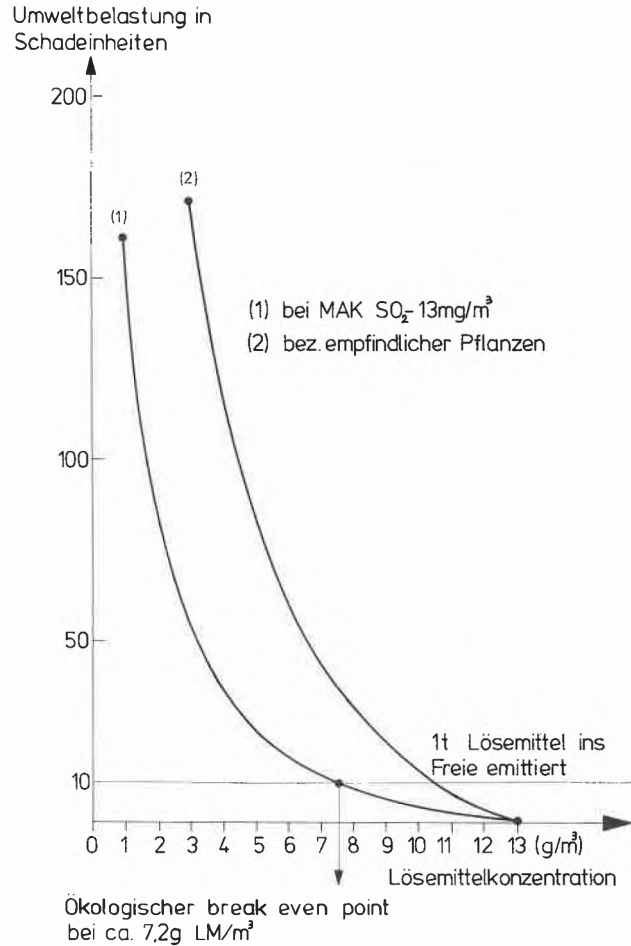


Abb. 2: Emittierte Schadeinheiten bei der thermischen Nachverbrennung von 1 t Lösemittel in Abhängigkeit von der Lösemittelkonzentration in der Rohluft.

mittelkonzentration. Dabei wird das in den Rauchgasen anfallende SO₂ nach dem MAK-Wert von SO₂ = 13 mg/m³ und dem Grenzwert von SO₂ bezüglich empfindlicher Pflanzen unterschiedlich gewichtet.

- Der Schnittpunkt zwischen der Belastungskurve von 1 t Lösemittel mit der Belastungskurve bei Anwendung der TNV (MAK SO₂ = 13 mg/m³) ergibt einen ökologischen break even point von ca. 7,2 g LM/m³.

3.1.3 Beurteilung der TNV

Neben dem in die Bewertung eingegangenen Schwefeldioxid und den Stickoxiden emittiert die TNV weitere Schadstoffe: z. B. Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Benzol, Russ und umweltbelastende Wärme. Daraus folgern wir: Gegen TNV zur Minderung der Lösemittelemission in Folienveredlungsbetrieben sprechen neben wirtschaftlichen vor allem ökologische Gründe.

3.2 Adsorption mit Lösemittelrückgewinnung

Die lösemittelhaltige Abluft wird von der Emissionsstelle angesaugt, durch einen Kühler gefördert und in die Adsorber geleitet. Dort durchströmt sie die als Festbett angeordnete Aktivkohle, an welcher sich die Lösemittel durch physikalische Adsorption, Kapillarkondensation und Chemisorption anreichern. Überschreitet die Lösemittelkonzentration in der aus dem Adsorber austretenden Abluft einen bestimmten Grenzwert, erfolgt die Umschaltung auf Desorption, und die Abluft wird einem frischen Adsorber zugeleitet. Die Desorption erfolgt mit Wasserdampf, der im Gegenstrom zur Beladungsrichtung durch die Aktivkohle geleitet wird. Durch diesen Spüldampf werden die auf der

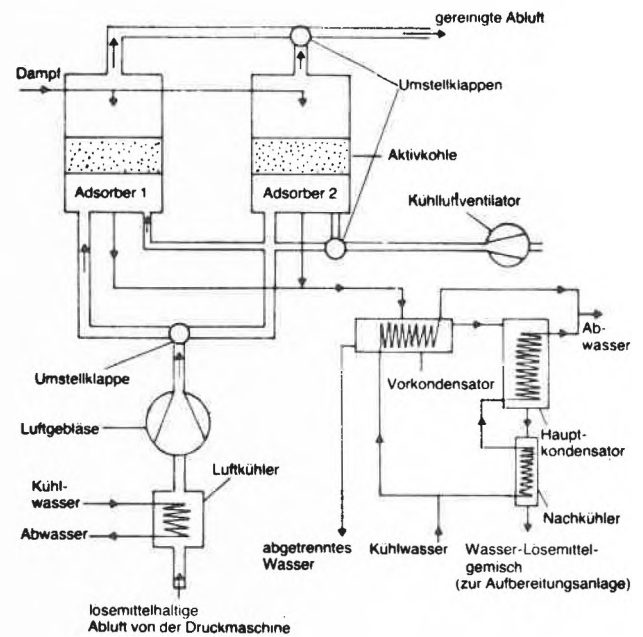


Abb. 3: Aufbau einer Rückgewinnungsanlage

Tabelle 5: Variable Betriebskosten zur Rückgewinnung von LM in Abhängigkeit der Konzentration

Vorgang		Konz. in der Rohluft							
		0,5	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0	15,0	20,0
Elektrische Energie	kWh	4990	2067	760	379	257	197	137	108
Kühlwasser	m ³	1239	548	250	159	126	111	94	85
Dampf	t	11,6	6,8	5,3	4,6	4,2	4,0	3,8	3,6
Entwässerungsmittel	kg	50	50	50	50	50	50	50	50
H ₂ SO ₄	l	20	13	10	9	8	8	7	7
Betriebskosten		1809.-	855.-	457.-	330.-	281.-	257.-	232.-	216.-

Kohle gebundenen Lösemittel ausgetrieben und zusammen mit dem Wasserdampf im Kondensator niederschlagen (siehe Abb. 3).

Das nach der Desorption anfallende Wasser-Lösemittelgemisch enthält bis zu 30% Lösemittel, entsprechend 70% wie z. B. Essigsäure. Erst nach sorgfältiger Reinigung der Lösemittel in einer Aufbereitungsanlage, in der je nach Art der verwendeten Lösemittel Verfahren wie Dekantierung, Extraktion, Trocknung, Entsäuerung und Destillation kombiniert werden, können die rückgewonnenen Lösemittelgemische wiederverwendet werden.

3.2.1 Wirtschaftlichkeit der Adsorption mit Lösemittelrückgewinnung

Die Wirtschaftlichkeitsberechnung basiert auf den unter 3.1.1 angegebenen technischen Grundlagen. Bei der Adsorption kommen die nachfolgenden zusätzlichen Basisdaten hinzu:

Betriebsmittelkosten		
1 t	Dampf	Fr. 35.-
1 kWh	Elektrische Energie	Fr. -15
1 m ³	Kühlwasser	Fr. -50
1 kg	Entwässerungsmittel	Fr. -60
1 kg	H ₂ SO ₄	Fr. -25

Daraus lassen sich für das Adsorptionsverfahren die in Tabelle 5 zusammengestellten *variablen Betriebskosten* pro t rückgewonnenes Lösemittel in Abhängigkeit der Lösemittelkonzentration in der Abluft errechnen.

Die *festen Betriebskosten* für eine Adsorptionsanlage belaufen sich – bei einem Investitionsbedarf von Fr. 2 800 000.- – für Amortisation, Zins, Unterhalt usw. auf Fr. 470 000.- p. a.

Die *Gesamtkosten* in Abhängigkeit der Lösemittelkonzentration in der Abluft sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Daraus lässt sich die in Abb. 4 aufgezeigte Wirtschaftlichkeitsgrenze, der sogenannte break even point errechnen, als Schnittpunkt der Kostenkurve mit dem mittleren Einkaufspreis für Lösemittel; als horizontale Gerade aufgetragen. Die Grenze der Wirtschaftlichkeit liegt demnach bei einer Lösemittelkonzentration in der Abluft von ca. 3 g/m³. Dabei wird vorausgesetzt, dass die rückgewonnenen Lösemittel wieder in der Produktion einge-

Tabelle 6: Gesamtbetriebskosten in Abhängigkeit der Lösemittelkonzentration

K _{vor Ac}	Betriebskosten Fr.	Fixe Kosten Fr.	Gesamte Kosten Fr.
0.5	1809.-	5143.-	6952.-
1.0	855.-	2118.-	2973.-
2.5	457.-	766.-	1223.-
5.0	330.-	371.-	701.-
7.5	281.-	245.-	526.-
10.0	257.-	183.-	440.-
15.0	232.-	122.-	354.-
20.0	216.-	91.-	307.-

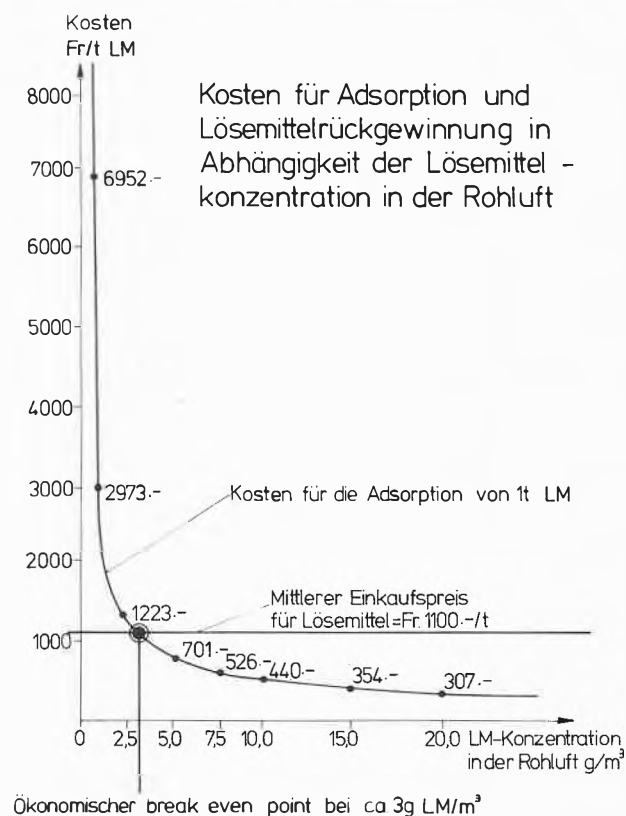


Abb. 4: Ökonomischer break even point

setzt werden können. Für anfallende Lösemittelgemische müssen spezielle Rezepturen für den Wiedereinsatz erarbeitet werden. In allen Fällen, wo die Wiederverwendbarkeit der rückgewonnenen Lösemittel eingeschränkt

ist und mit einem tieferen Verrechnungspreis gerechnet werden muss, wird die horizontale Gerade in Abb. 4 nach unten, und somit der ökonomische break even point in Richtung höherer Lösemittelkonzentrationen verschoben.

3.2.2 Ökologie der Adsorption mit Lösemittelrückgewinnung

Nebst den rein wirtschaftlichen fallen die ökologischen Gesichtspunkte immer stärker ins Gewicht. Ähnlich wie bei der TNV muss auch hier die Umweltbelastung berücksichtigt werden.

Eine Lösemittelrückgewinnungsanlage gibt folgende umweltbelastende Stoffe an ihre Umgebung ab:

- Rauchgase, welche bei der Dampferzeugung durch die Verbrennung des Energieträgers entstehen,
- Abwasser, das vom Lösemittel-Wassergemisch abgetrennt und neutralisiert wird,
- Restlösemittel, die aus dem Adsorber ins Freie gehen.

Die lokale Betrachtung berücksichtigt nur die unmittelbar bei der Lösemittelrückgewinnungsanlage entstehenden Rauchgase und Restlösemittel in der Reinfluft. Bei der globalen Betrachtung werden ausserdem die bei der Erzeugung der elektrischen Energie und bei der Abwasserreinigung entstehenden Belastungen hinzugefügt und die dank dem Wiedereinsatz eingesparten Emissionen bei der Herstellung des Lösemittels in Abzug gebracht.

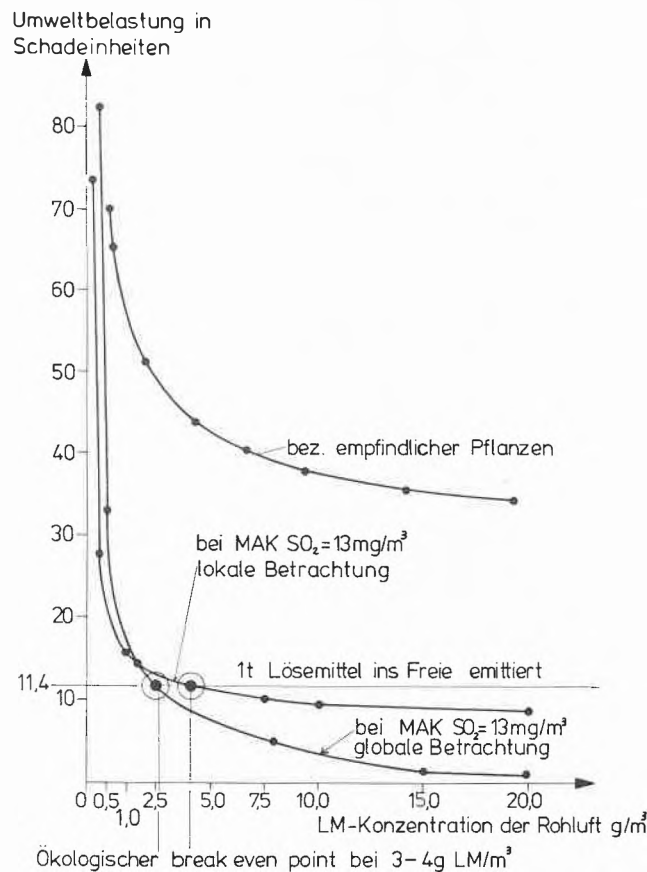


Abb. 5: Ökologischer break even point

In Abb. 5 sind die Umweltbelastungen wie folgt dargestellt:

- Die bei der Emission von 1 t Lösemittel entstehende Umweltbelastung entspricht 11,4 Schadeinheiten und verläuft parallel zur Abszisse.
- Die drei andern Kurven zeigen die durch die Adsorption entstehende Umweltbelastung in Funktion der Lösemittelkonzentration. Dabei wird bei den lokalen Betrachtungen das in den Rauchgasen anfallende SO₂ nach dem MAK-Wert von SO₂ = 13 mg/m³ und dem Grenzwert von SO₂ bezüglich empfindlicher Pflanzen unterschiedlich gewichtet. In der dritten Kurve wird die Betrachtung erweitert, indem zusätzlich die bei der Erzeugung der elektrischen Energie und bei der Abwasserreinigung entstehenden Belastungen hinzugefügt und die dank dem Wiedereinsatz eingesparten Emissionen bei der Herstellung des Lösemittels in Abzug gebracht werden.
- Der Schnittpunkt zwischen der Belastungskurve von 1 t Lösemittel mit den Adsorptionskurven ergibt einen ökologischen break even point von ca. 4 bzw. 3 g LM/m³.

4. Grenzen einer sinnvollen Minderung von Lösemittelemissionen

Die bisherige Darlegung zeigt, dass unter heutigen technologischen, ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten nur das Abluftreinigungsverfahren Adsorption mit Lösemittelrückgewinnung eine sinnvolle Lösung zur Minderung von Lösemittelemissionen bietet. Diese Aussage gilt aber nur, wenn zumindest die beiden Bedingungen:

- Wiederverwendbarkeit der rückgewonnenen Lösemittel
- Lösemittelkonzentration in der Abluft höher als 3 g LM/m³ gegeben sind.

4.1 Wiederverwendbarkeit der rückgewonnenen Lösemittelgemische

Die Trennung der rückgewonnenen Lösemittelgemische in einzelne Komponenten ist sehr aufwendig wegen der Bildung azeotroper Gemische, die die verschiedenen Lösemittel untereinander bilden. Das in Kapitel 3.2 vorgestellte Verfahren der Adsorption mit Lösemittelrückgewinnung beschränkt sich deshalb auf die Gewinnung entwässerter und von Verunreinigungen weitgehend freier Lösemittelgemische, da das gesamte Verfahren bei einer zusätzlichen Auftrennung der Lösemittelgemische in Einzelkomponenten unwirtschaftlich wird.

Die Wiederverwendbarkeit der rückgewonnenen Lösemittelgemische ist nur beschränkt möglich, da die Vielfalt von Oberflächen-Veredlungsvorgängen (wie Bedrucken/Lackieren/Kaschieren) mit unterschiedlichen Druckfarben, Lacken und Lack-Kaschierklebern auf den verschiedenen Materialien (wie Papier, Aluminium und Kunststoffen) spezifische Lösemittelrezepturen erfordert. Diese setzen sich aus mittel- und niedrigeren-

den Lösemitteln mit verschiedenem Lösungsvermögen zusammen.

Es sei noch erwähnt, dass bei speziellen Bedruckungsvorgängen Druckfarben mit Lösemitteln verwendet werden müssen, die einen generellen Einsatz der zurückgewonnenen Lösemittelgemische nicht erlauben. Die Druckfarbenindustrie versucht, derartige Lösemittel zu ersetzen, ja sogar die Anzahl an Lösemitteln zu reduzieren, um den Folienveredlern die Wiederverwendung der rückgewonnenen Lösemittel zu ermöglichen.

4.2 Lösemittelkonzentration in der Abluft

Die Lösemittelkonzentration der einzelnen Druckwerke ist in Abhängigkeit von bedruckter Fläche (Druckmotiv) sehr unterschiedlich und kann von kaum nachweisbar bis 3 g LM/m³ und darüber reichen. Da die bei der Abluftreinigung anfallenden Betriebskosten und ökologischen Nachteile (Schadeinheiten), bezogen auf 1 Einheit (kg oder t) Lösemittelmmission, mit steigender Konzentration der Lösemittel in der Abluft abnehmen, kann es ökologisch und wirtschaftlich notwendig sein, nicht die gesamte Abluft eines Betriebes, sondern nur die am höchsten belasteten Abluftströme einer Reinigung zuzuführen.

Aufgrund von Messungen in sieben deutschen und schweizerischen Folienveredlungsbetrieben wäre z.B. die Aufteilung der Gesamtabluft in zwei gleich grosse Teilströme, wie in Abb.6 schematisch dargestellt, mit folgendem Ergebnis möglich:

- Teilstrom 1: Lösemittelkonzentration über 3 g/m³, welcher bis zu 90% der gesamten Lösemittelmmission enthalten kann.
- Teilstrom 2: Lösemittelkonzentration 0–3 g/m³ mit dem restlichen Lösemittelanteil.

Wie dieses Beispiel aus der Praxis zeigt, wäre es wirtschaftlich und ökologisch sinnvoll, nur den Teilstrom 1 zu reinigen.

Eine Abtrennung der Luftströme mit hoher Lösemittelkonzentration ist allerdings nur mit erheblichem Aufwand möglich, da alle Druckwerke (DW) wahlweise an ein zweites, separates Absaugsystem angeschlossen werden müssten.

Ein anderer Weg wäre eventuell das Umluftverfahren: hier wird die Lösemittelkonzentration in den Trocknern der Druck- und Lackiermaschinen mit dem Ziel konzentriert, die Lösemittelkonzentration aller Teilströme auf Werte oberhalb des break even point zu heben.

Die Entwicklung des Umluftverfahrens wird wegen seiner Bedeutung für eine ökologisch und ökonomisch angemessene Minderung von Lösemittelmmissionen in Folienveredlungsbetrieben in Deutschland finanziell gefördert.

Zur Zeit führt das Umweltbundesamt Berlin zusammen mit einem namhaften Druckmaschinenhersteller ein Forschungs- und Entwicklungsvorhaben unter dem Arbeitstitel «Aufkonzentrieren von Lösemitteldämpfen» durch. Das Projekt wird wahrscheinlich 1982 abge-

Selektives Absaugsystem mit Lösungsmittelrückgewinnung

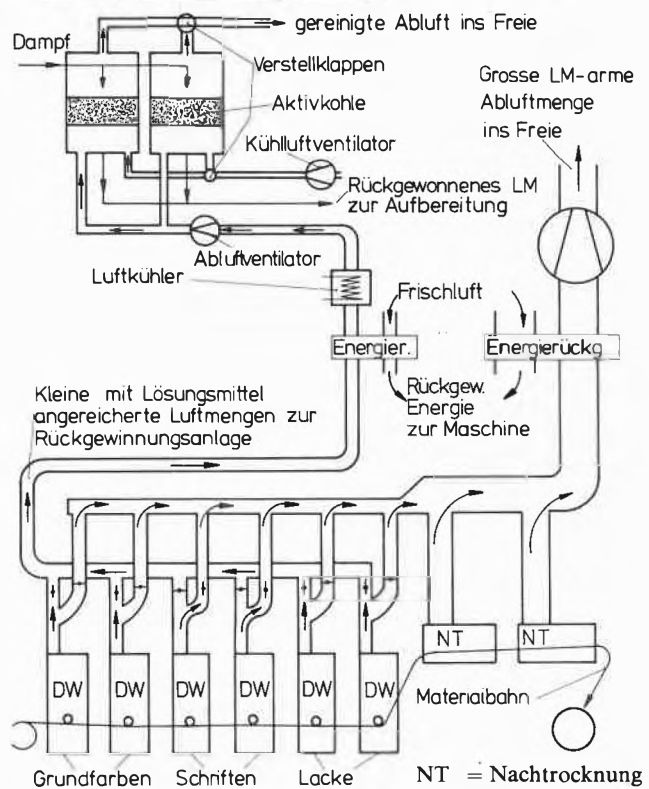



Abb.6: Selektives Absaugsystem mit Lösungsmittelrückgewinnung

schlossen. Damit könnten entscheidende Ansatzpunkte für eine ökologisch und ökonomisch sinnvolle Abluftreinigung in Folienveredlungsbetrieben möglich werden.

4.3 Umweltbelastung und Abbaubarkeit der Lösemittel

Die Bewertung der Luftemission aufgrund der MAK-Werte der einzelnen Schadstoffe und Lösemittel berück-



Erich Kromer

Nach dem Physikstudium zum dipl. Physiker ETH, drei Jahre in der nuklearmedizinischen Entwicklung tätig. Während dieser Zeit betriebswissenschaftliches Studium am BWI in Zürich. Anschliessend Eintritt in die Firma Schüpbach in Burgdorf; seit 2 Jahren technischer Leiter. Nebenamtlicher Dozent an der Abteilung Unternehmensführung der Ingenieurschule Burgdorf. Vortrags- und Beratungstätigkeit im Zusammenhang mit Energie, Umweltschutz und Sicherheit in der Industrie.

sichtigt nicht die Folgen einer etwaigen Anreicherung von Schadstoffen in der Atmosphäre.

Die Abbaubarkeit von Äthanol und Äthylacetat unter simulierten troposphärischen Bedingungen wurde von K. Hustert [11] ausführlich untersucht. Die Untersuchungen ergaben eindeutig, dass beide Stoffe unter troposphärischen Bedingungen abgebaut werden mit einer Geschwindigkeit, die eine Anreicherung oder weiträumige Umweltbelastung ausschliesst. Zum gleichen Ergebnis kommen H. G. Wagner und R. Zellner [12]. Auf Äthanol und Äthylacetat entfallen ca. 70–80 % der Lösemittlemission in Folienveredlungsbetrieben.

Das Abbauverhalten von Methyläthylketon (MEK) in Belebtschlamm wurde von der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt St. Gallen ermittelt. Auch in diesem Fall zeigte sich, dass MEK sehr schnell praktisch vollständig abgebaut war.

5. Zusammenfassung

Die in Folienveredlungsbetrieben bei der Herstellung von Bedarfsgegenständen auftretenden Lösemittlemissionen sind charakterisiert durch grosse Abluftmengen und niedrige Lösemittelkonzentrationen; die emittierten Lösemittel bestehen zu ca. 70–80 % aus Äthanol (Alkohol) und Äthylacetat.

Zur Minderung dieser Emissionen bietet sich, wie dargelegt, nur das Adsorptionsverfahren mit anschliessender Lösemittelrückgewinnung an.

Die Anwendung dieses Verfahrens beinhaltet aber (wie in Kapitel 3.2 gezeigt) eine Emission umweltbelastender Schadstoffe. Sie ist um so grösser, je niedriger die Konzentration an Lösemitteln in der zu reinigenden Abluft ist.

Bei Lösemittelkonzentrationen unterhalb von 3 bis 4 g LM/m³ ist die bewertete Schadstoffemission, die durch die Anwendung der Adsorption mit Lösemittelrückgewinnung verursacht wird, höher als die bewertete Löse-

mittelemission ohne Anwendung der Adsorption. Deshalb bietet sich in zukünftigen gesetzgeberischen Arbeiten bei der Festlegung von Abluftgrenzwerten an, den maximal zulässigen Grenzwert für die Lösemittlemission bei der Herstellung von Bedarfsgegenständen in Folienveredlungsbetrieben auf 3 g LM/m³ festzusetzen.

Korrespondenzadresse:

*E. Kromer, dipl. Physiker ETH,
Schüpach AG, Buchmatt, CH-3400 Burgdorf*

Literatur

- 1 *H. Buri, R. Blum, K. Henschel, F. Hille, E. Kromer, H. Meyer, D. Rasenack und R. Tiessler: Lösemittlemission, Problematik der Abluftreinigung in Folienveredlungsbetrieben, Verein zur Förderung der Wasser- und Lufthygiene, Zürich (1980).*
- 2 *VDI Richtlinie Nr. 2280 (1977). Auswurfbegrenzung – organische Verbindungen – insbesondere Lösemittel.*
- 3 *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 2/I. Verfahrenstechnik, 4. Aufl. (1972). Verlag Chemie, Weinheim.*
- 4 *H. Menig: Luftreinhaltung durch Adsorption, Absorption und Oxidation. Deutscher Fachschriften-Verlag, Wiesbaden (1977).*
- 5 *Das Prinzip und die Anwendungsmöglichkeiten der thermischen und der katalytischen Abluftreinigung. Informationsschrift der Kleinewefers Industrie-Companie GmbH, Krefeld.*
- 6 *G. Staschik und K. Winter: Lösemittelrückgewinnung, Farbe und Lack 85, 657 (1979).*
- 7 *G. Staschik und K. Winter: Abluftreinigung mit Adsorption. Oberfläche + JOT 12 (1978).*
- 8 *Tabellenwerk Landolt-Börnstein, 6. Aufl., Bd. II/3.*
- 9 *P. Lorch und H. Berger: Veredelung bahnförmiger Materialien. Deutscher Fachverlag, Frankfurt (1976).*
- 10 *H. W. Georgii und K. Herrmann: Luftchemie. Umwelt 6, 462 (1979).*
- 11 *K. Hustert, M. Mansour und F. Korte: Reaktionen von Essigester und Äthanol in Gegenwart von Umweltkontaminanten (NO₂ und SO₂) unter simulierten troposphärischen Bedingungen. Chemosphere 1, 35 (1978).*
- 12 *H. G. Wagner und R. Zellner: Die Geschwindigkeit des reaktiven Abbaus antropogener Emissionen in der Atmosphäre. Angew. Chemie 91, 707–718 (1979).*

Modelling of consecutive hydrogenation reaction affected by mass transfer phenomena*

G. Gut**, O. M. Kut and T. Bühlmann

Technisch-chemisches Laboratorium ETH, CH-8092 Zürich

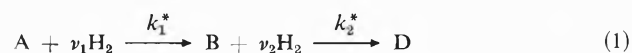
Abstract

The effect of external particle mass transfer resistance on the selectivity and the kinetics of a consecutive hydrogenation reaction, carried out on a finely divided catalyst in slurry reactors, is modelled, assuming a *Langmuir-Hinshelwood* mechanism for the chemical surface reaction.

Catalytic hydrogenations are widely used in chemical industry to produce chemical intermediates. In this connection often consecutive hydrogenation reactions are performed, where the intermediate product is of potential interest. The objective of this paper is to visualize how the selectivity of such selective hydrogenations can be affected by transport phenomena. Starting with chemical surface reaction, it will be discussed how the selectivity is changing when the kinetics are increasingly controlled by transport of substrate to and from the outer surface of the catalyst.

1. Surface reaction

For consecutive hydrogenation reactions on finely divided or non-porous catalysts following the reaction scheme:



the rate equations for the surface reaction are given by:

$$-r_A = -\frac{1}{\nu_1} r_H = m_K k_1^* \Theta_A \Theta_H \quad (2)$$

$$r_B = r_A - r_D \quad (3)$$

$$r_D = -\frac{1}{\nu_2} r_H = m_K k_2^* \Theta_B \Theta_H \quad (4)$$

Elimination of Θ_A , Θ_D and Θ_H from the above equations gives:

$$-r_A = m_K k_1^* \left[\frac{c_{AL}}{c_{AL} + Q_2 c_{BL} + Q_3 c_{DL}} \right] \left[\frac{(K_H/H) p_H}{1 + (K_H/H) p_H} \right] \quad (5)$$

$$r_B = r_A - r_D \quad (6)$$

$$r_D = m_K k_2^* \left[\frac{Q_2 c_{BL}}{c_{AL} + Q_2 c_{BL} + Q_3 c_{DL}} \right] \left[\frac{(K_H/H) p_H}{1 + (K_H/H) p_H} \right] \quad (7)$$

$$\text{where } Q_2 = K_B/K_A \text{ and } Q_3 = K_D/K_A. \quad (8)$$

The derivation of the above model and theoretical discus-

* This is a part of the paper "Kinetics of partial hydrogenation reactions in the liquid phase with sorption and mass transfer phenomena", presented at the 181st ACS National Meeting, March 29–April 3, 1981, Atlanta, USA.

** *Korrespondenzadresse:*

Prof. Dr. Günther Gut, Technisch-chemisches Laboratorium, Eidg. Techn. Hochschule, CH-8092 Zürich.

sion have been published in an earlier paper [1]. The selectivity coefficient S is defined by:

$$S = \left(\frac{c_{BL}}{c_{AL}} \right)_{\max} = \frac{k_1^* K_A}{k_2^* K_B} = \frac{k_1^*}{k_2^* Q_2} \quad (9)$$

As can be seen from eq. (9), S is independent of both the amount of catalyst (m_K) and the hydrogen coverage (Θ_H).

2. External diffusion with surface reaction

This model is intended to include the mass transfer steps required to bring the organic species and hydrogen to the outer geometrical surface of the catalyst particle. Working without any solvent or in concentrated solutions, the concentrations of organic species are normally much higher than the hydrogen dissolved in the liquid. Therefore, one should expect the first observable mass transfer limitation to be for the hydrogen. A hydrogen depletion at the catalyst's surface will lead to a decrease in hydrogen coverage, and will suppress both reaction rates (r_A and r_D) to the same extent, hence there should be no observable selectivity change due to hydrogen mass transfer effects. The model predicts that a change in hydrogen pressure or agitation intensity (limitation of the hydrogen transfer from the gas phase into the liquid phase) will only alter the observable reaction rates but not the selectivity for the production of intermediate B. The transport of hydrogen across the gas/liquid and liquid/solid interphases has been discussed earlier [2].

Working in diluted solutions and running the hydrogenation under high pressure conditions, the transport of substrate can become rate-controlling. In this case at the vicinity of the catalyst there is a relative decrease of the concentration of component A and an increase of the concentration of the intermediate B, hence the second step of the consecutive reaction will be accelerated and the overall selectivity will decrease. To model this situation some simplifying assumptions have to be made:

- The transport steps of hydrogen are fast ($D_H > D_A$); the hydrogenation is run at constant hydrogen pressure: $c_{Hi} = c_{HL} = c_{HK}$; $\Theta_H = \text{constant}$.
- All transport parameters of organic species are equal: $k'_{AL} = k'_{BL} = k'_{DL}$.

Case 1: First-order reaction

In order to understand the principles of the model, we further assume that the hydrogenation is first-order in substrate A [3]. For steady-state conditions ($p_H = \text{constant}$), the following equations can be written:

$$-r_A = k_1 m_K c_{AK} = k'_{AL} a_K (c_{AL} - c_{AK}) \quad (10)$$

$$r_B = k_1 m_K c_{AK} - k_2 m_K c_{BK} = k'_{AL} a_K (c_{BK} - c_{BL}) \quad (11)$$

$$r_D = k_2 m_K c_{BK} = k'_{AL} a_K (c_{DK} - c_{DL}) \quad (12)$$

The kinetic constants k_1 and k_2 incorporate the hydrogen pressure dependency according to $k_i = k_i^* \Theta_H$. From eqs. (10) and (11) the concentrations c_{AK} and c_{BK} at the external geometric catalyst surface can be evaluated:

$$c_{AK} = \frac{c_{AL}}{1 + Da_1} \quad (13)$$

$$c_{BK} = \frac{Da_1 c_{AL}}{(1 + Da_1)(1 + Da_2)} + \frac{c_{BL}}{1 + Da_2} \quad (14)$$

$$\text{where } Da_1 = \frac{k_1 m_K}{k'_{AL} a_K} \text{ and } Da_2 = \frac{k_2 m_K}{k'_{AL} a_K} \quad (15)$$

Substituting eqs. (13) and (14) into (10–12):

$$-r_A = k_1 m_K \left(\frac{c_{AL}}{1 + Da_1} \right) \quad (16)$$

$$r_B = r_A - r_D \quad (17)$$

$$r_D = k_2 m_K \left[\frac{Da_1 c_{AL}}{(1 + Da_1)(1 + Da_2)} + \frac{c_{BL}}{1 + Da_2} \right] \quad (18)$$

The first term in the parenthesis in eq. (18) corresponds to an additional parallel reaction step superposed to the consecutive reactions. This parallel reaction is especially important at low conversions, where c_{AL} is large. S is now given by:

$$S = \left(\frac{c_{BL}}{c_{AL}} \right)_{\max} = \frac{k_1}{k_2 (1 + Da_1)} \quad (19)$$

If we define the initial selectivity coefficient without a concentration gradient of substrate A in the liquid/solid interphase as $S_0 = k_1/k_2$, then the relative change of selectivity due to external mass transfer limitations is given by:

$$S/S_0 = \frac{1}{1 + Da_1} \quad (20)$$

Eq. (20) postulates that external mass transfer effects can only reduce the overall selectivity ($S \leq S_0$).

In a slurry system with very fine spherical catalyst particles, the mass transfer coefficient k'_{AL} and the external surface area a_K can both be calculated to a first approximation using the following correlations [4]:

$$k'_{AL} = \frac{4 D_A}{d_p} \text{ and } a_K = \frac{0.06 m_K \varrho_L}{d_p \varrho_p} \quad (21)$$

Combining eqs. (15) and (21) we get the *Damkoehler* number Da_1 :

$$Da_1 = \frac{k_1^* \Theta_H m_K}{k'_{AL} a_K} = \frac{k_1^* \Theta_H d_p^2 \varrho_p}{0.24 D_A \varrho_L} \quad (22)$$

and the relative selectivity change S/S_0 due to mass transfer limitations of organic species:

$$S/S_0 = \left(1 + \frac{k_1^* \Theta_H d_p^2 \varrho_p}{0.24 D_A \varrho_L} \right)^{-1} \quad (23)$$

This model postulates that a decrease of selectivity due to substrate diffusion will be observed at high hydrogen coverage (high hydrogen pressure) or with bigger organic molecules (low values of D_A), and especially on larger catalyst particles d_p , because of the quadratic dependence.

Case 2: Langmuir-Hinshelwood kinetics

In case of the observed *Langmuir-Hinshelwood* kinetic behaviour instead of eqs. (10–12) we can equate:

$$r_A = k_1 m_K \left(\frac{c_{AK}}{c_{AK} + Q_2 c_{BK} + Q_3 c_{DK}} \right) = k'_{AL} a_K (c_{AL} - c_{AK}) \quad (24)$$

$$r_B = r_A - r_D = k'_{AL} a_K (c_{BK} - c_{BL}) \quad (25)$$

$$r_D = k_2 m_K \left(\frac{Q_2 c_{BK}}{c_{AK} + Q_2 c_{BK} + Q_3 c_{DK}} \right) = k'_{AL} a_K (c_{DK} - c_{DL}) \quad (26)$$

Using this set of equations, it is not possible to formulate explicit expressions for the surface concentrations c_{AK} , c_{BK} and c_{DK} . Therefore, for the numerical integration we had to use a specific program to solve the implicit algebraic equations iteratively before starting the integration. The resulting simulations are represented in Fig. 1 with the *Damkoehler* number Da_1 as the parameter. The simulations indicate a rapid decrease of selectivity with increasing external mass transfer limitations.

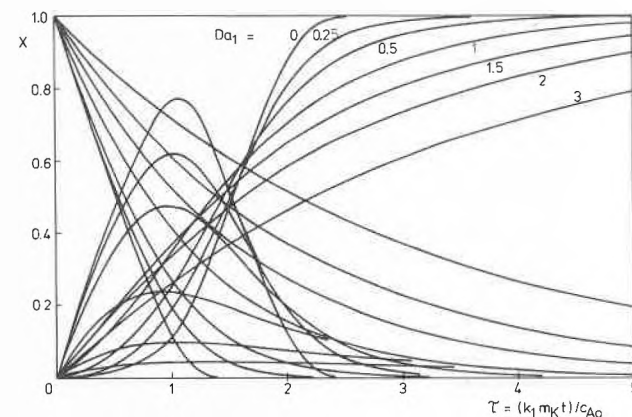


Fig. 1: Effect of liquid/solid mass transfer resistance of substrate on the selectivity of a consecutive reaction with *Langmuir-Hinshelwood* kinetics (eqs. 24–26).

$$S_0 = k_1/(k_2 Q_2) = 10; Q_2 = 0.1; Q_3 = 0.01$$

It is also not possible to extract from eqs. (24–26) an explicit expression for the relative selectivity change equivalent to eq. (20). However, from simulations the S/S_0 -values can be obtained. Combination of sorption steps with chemical reaction leads to a larger decrease in selectivity at the same transport limitation level com-

pared to a first-order reaction, as is indicated in Fig. 2. The relative adsorbabilities $Q_2 = K_B/K_A$ and $Q_3 = K_D/K_A$ also affect the overall selectivity.

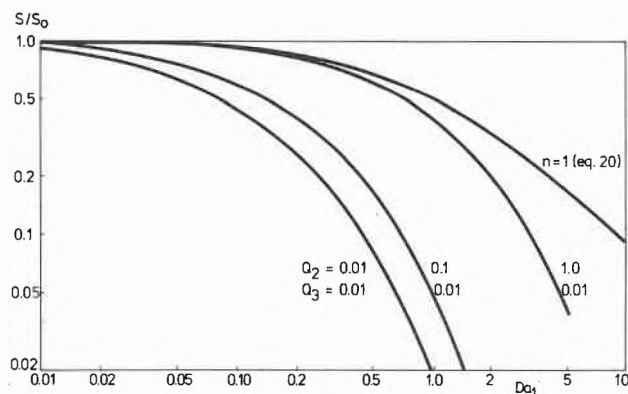


Fig. 2: Decrease of selectivity as a function of Damkoehler number for a consecutive reaction with Langmuir-Hinshelwood kinetics (eqs. 24–26).

3. Discussion

As can be seen from eq. (22), the main parameter for the study of substrate diffusion effects for a given reaction system is the particle diameter d_p , and therefore experiments with increasing d_p are desirable. Unfortunately such experiments have a particular drawback in the practice: with increasing diameter internal diffusion effects interact with the external mass transfer effects. The use of coated catalysts can overcome this difficulty. However, to work in the required range of Da, the chemical reaction rate should not change substantially. Therefore, to maintain the same specific catalyst activity per unit weight, the velocity constant per unit surface area for a coated catalyst should be much higher for larger d_p , a variation which is probably impossible to achieve in practice. In a trickle-bed reactor, working with coated pellets of high activity, the selectivity decrease for a consecutive reaction can be used indirectly to check whether stagnant regions exist.

Symbols

a_K	External catalyst area (m^2/m^3)
c	Concentration ($kmol/m^3$)
c_{Hi}	Equilibrium hydrogen concentration ($kmol/m^3$)
D	Diffusivity (m^2/s)
Da	Damkoehler number
d_p	Particle diameter (m)
H	Henry's constant ($m^3 \text{ bar}/kmol$)
K	Adsorption constant ($m^3/kmol$)
k	Pressure-dependent chemical rate constant ($kmol/m^3 \text{ s w/w \% cat}$)
k^*	Pressure-independent chemical rate constant ($kmol/m^3 \text{ s w/w \% cat}$)
k'_{ij}	Transport coefficient liquid/solid (with two subscripts) (m/s)
m_K	Amount of catalyst (w/w %)
p_H	Hydrogen pressure (bar)
Q	Ratio of adsorption constants

r	Reaction rate ($kmol/m^3 \text{ s}$)
S	Selectivity coefficient
t	Time (s)
θ	Fractional occupancy of active sites
ρ	Density (kg/m^3)
ν	Stoichiometric coefficient



Günther Gut

lectures at the ETH Zürich in the fields of technical organic chemistry, chemical reaction engineering and loss prevention. His current areas of research interest include heterogeneous catalysis in the gas and liquid phase, especially the modelling of three phase catalytic systems. Furthermore he is investigating catalytic methods of gas purification and, in cooperation with Ciba-Geigy, the kinetics of gas and dust explosions.



Oemer M. Kut

born 1944 in Ankara, Turkey, graduated in 1967 from the ETH as dipl. Ing.-Chem. He obtained his PhD in 1972 with a thesis on the kinetics of catalytic gas-phase mesitylene oxidation. Since 1973 he has held a position which involves him with research and teaching in the Chemical Engineering Department. His research areas include catalytic reactions in multiphase reactors, mass transfer and selectivity and the development of processes for the synthesis of organic intermediates. He also organizes laboratory courses in applied kinetics and is concerned with design projects for the chemical engineering students.



Thomas Bühlmann

dipl. Chem.-Ing. ETH, holds an assistant position at the Chemical Engineering Department of the ETH. In autumn 1981 he will complete his thesis, which is entitled: "Mass transfer effects in selective catalytic hydrogenations in slurry reactors". His special interests concern the application of computers to chemical engineering problems. He is a coauthor of 5 technical papers.

Subscripts:

- A Reactant
- B Intermediate
- D Final product
- H Hydrogen
- K Catalyst
- L Bulk liquid
- o Initial
- p Particle

References

- 1 J. J. Zwicky and G. Gut: *Chem. Eng. Sci.* 33, 1363 (1978).
- 2 G. Gut and T. Bühlmann: *Chimia* 35, 64 (1981).
- 3 J. J. Carberry "Chemical and Catalytic Reaction Engineering". McGraw-Hill, New York, 212 (1976).
- 4 G. J. K. Acres and B. J. Cooper: *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 22, 769 (1972).

Neues aus der Chemie

Remarques sur le cours de chimie analytique de l'environnement (pour post-gradués) à l'Université de Genève du avril 1982 à fin mars 1983.*

L'Enseignement Multidisciplinaire de la Chimie de l'Environnement à l'Université de Genève

Pour beaucoup d'entre nous, notre environnement correspond à notre cadre de vie: l'atmosphère des villes et des campagnes, les forêts dans lesquelles nous nous promenons, les habitations qui nous entourent. C'est aussi nos relations avec nos voisins ou le système politique dans lequel nous évoluons. Mais, au-delà de cette définition anthropocentriste, l'Environnement c'est essentiellement la nature avec toute sa diversité, nature indispensable tant à notre équilibre psychologique qu'au développement de notre confort matériel. Or, l'accroissement démographique et le développement accéléré de la technologie sont devenus d'incontestables menaces pour tous les milieux naturels à l'échelle du globe. Le danger de destruction est particulièrement grand au niveau de la biosphère, les forces de vie qu'elles soient, étant toutes extrêmement sensibles à la qualité du milieu dans lequel elles évoluent: il est bien connu par exemple que la reproduction des salmonidés peut être fortement perturbée par de légères modifications de température ou par l'acidité du milieu aquatique ou que l'augmentation du phosphore dans les eaux, même en faible quantité conduit à l'eutrophisation des lacs et à une brusque diminution de la diversité des espèces animales et végétales qui y survivent.

Il est regrettable que l'homme n'ait pas su prendre conscience de ces dangers avant que son propre avenir ne commence à s'assombrir par de nombreuses menaces comme, par exemple, la contamination croissante des chaînes trophiques par les substances toxiques compromettant ainsi directement ses propres ressources alimentaires. Encore maintenant nous ne considérons trop souvent la pollution que sous l'angle des inconvénients qu'elle nous procure sans nous soucier de son impact beaucoup plus large et plus fondamental sur les processus naturels qui ne nous concernent pas de manière aussi évidente.

Il est vrai que, le plus souvent, nous ignorons tout du comportement des agents polluants dont nous espérons qu'ils seront assimilés par l'environnement. Il est donc urgent de tout mettre en oeuvre pour acquérir une meilleure connaissance de la constitution des différents milieux naturels et de leurs échanges. C'est de cette manière seulement qu'il sera possible de comprendre la nature des perturbations créées par l'activité humaine et d'envisager les moyens les plus adéquats pour les éviter ou y remédier. Cependant, ces problèmes ne peuvent être compris et résolus que par une approche fondamentalement multidisciplinaire. D'un certain point de vue les réactions chimiques peuvent être considérées comme le dénominateur commun de l'ensemble des sciences naturelles attachées à l'étude de l'environnement. Il n'en reste pas moins qu'une compréhension générale des méca-

nismes naturels ne peut se faire correctement sans repalcer ces aspects chimiques dans leurs contextes biologique, géologique ou physique. Par ailleurs, en raison de l'influence considérable exercée sur l'environnement par les activités de l'homme, les sciences humaines font également partie intégrante des notions nécessaires à la compréhension et à la protection de l'environnement.

Il faut bien constater qu'il existe actuellement peu de personnes possédant une aussi large gamme de connaissances et surtout la méthodologie de pensée nécessaire à une telle approche multidisciplinaire. Dans la majorité des hautes écoles, les programmes d'études sont établis dans l'idée de former des étudiants dans une discipline scientifique particulière, de manière très approfondie, mais aussi très spécialisée: on leur apprend à étudier en détail des systèmes simples formés d'un faible nombre de composants et d'interactions. Cette formation est inadéquate pour aborder valablement l'étude des processus naturels.

Cette conception est assez bien comprise aux Etats-Unis et au Canada où il existe dans de nombreuses hautes écoles des diplômés consacrés uniquement aux sciences de l'environnement. Cette attitude est malheureusement encore peu courante en Europe où son développement est freiné par un cloisonnement plus poussé des diverses disciplines spécialisées. En Suisse, bien qu'il existe d'assez nombreux centres de recherches sur l'environnement – qu'ils soient universitaires, fédéraux, ou cantonaux – des enseignements relativement complets dans ce domaine sont principalement développés à: Zürich (ETH-EAWAG: «Gestion des eaux naturelles»), Lausanne (EPUL: «Génie de l'environnement») et Genève (Université). Dans cette dernière ville, l'enseignement dispensé se distingue par son approche plus généraliste.

Le Certificat en Chimie analytique de l'Environnement a été créé en 1974 par les collaborateurs du Département de Chimie minérale et analytique de l'Université de Genève dans le but d'essayer de répondre, au moins partiellement, au besoin de formation en sciences naturelles de l'environnement. Bien que son titre puisse paraître assez spécialisé, il ne faut pas s'y tromper: il reflète essentiellement le fait – comme indiqué ci-dessus – que la chimie est une sorte de dénominateur commun aux différentes sciences pour autant qu'elle soit le plus largement ouverte aux connaissances des autres disciplines scientifiques. En réalité, le Certificat en Chimie analytique de l'Environnement n'est pas structuré selon les programmes académiques classiques qui tendent à enseigner un ensemble de disciplines scientifiques spécialisées. En premier lieu, sont décrites la composition et la structure des milieux naturels les plus importants (eau, air, sols) ainsi que les échanges qui s'y produisent, les réactions qui s'y passent et en particulier leur rôle dans la biosphère.

Sur cette base, il est alors possible de mieux saisir la deuxième partie de cet enseignement qui concerne l'influence des actions humaines sur l'évolution de ces milieux et les moyens d'y remédier (traitements des eaux et de l'air) ainsi que divers

* Voyez l'invitation *Chimia* 36, 54 (1982)

aspects de toxicologie: aliments, habitations, etc. Malgré l'orientation générale plutôt chimique, l'importance relative de la biologie, de la géologie et de la physique est démontrée dans chaque cas. Par ailleurs, les diverses techniques utilisables pour étudier et analyser ces milieux sont également décrites de même que la méthodologie nécessaire à l'interprétation des résultats. Enfin, une dernière partie comprend un aperçu des aspects sociologique, juridique et économique liés à la protection de l'environnement.

Cet enseignement est effectué en collaboration avec plusieurs Institutions universitaires ou gouvernementales de Suisse (en particulier l'Institut fédéral pour l'Aménagement, l'Épuration et la Protection des Eaux (EAWAG) et de l'étranger. Les enseignants sont tous des personnalités directement engagées dans des programmes de protection de l'environnement. Il est ainsi possible d'aborder des problèmes concrets sans négliger pour autant les principes généraux. La collaboration de spécialistes de chaque milieu implique que le nombre des enseignants engagés dans ce Certificat est relativement grand. Cette organisation offre l'avantage, pour l'étudiant, de lui faciliter de nombreuses prises de contact et de se faire ainsi une meilleure opinion, au-delà des aspects rigoureusement scientifiques, sur les options de qualité de vie qui sont inévitablement liées à toute action dans le domaine de la protection de l'environnement. L'enseignement comprend des cours, des travaux pratiques, des visites et des excursions. Il dure actuellement une année à raison d'un jour complet de cours et d'exercices par semaine, seul le mois de juillet est à temps plein. Ces cours sont ponctués de deux examens et complétés par un travail personnel (souvent un stage dans un Institut spécialisé) correspondant à la durée d'un mois à temps plein. Des stages complémentaires peuvent également être organisés sur demande.

Ce Certificat s'adresse essentiellement à des personnes ayant obtenu un diplôme universitaire dans le domaine des sciences naturelles. Toute autre personne intéressée peut cependant y participer en tant qu'auditeur. En particulier, l'organisation actuelle (1 jour par semaine) permet, à certaines personnes déjà engagées professionnellement, d'effectuer un recyclage ou de compléter leur formation à moindre frais. D'un autre côté, il est évident que, compte tenu du temps imparti, il n'est pas possible de donner une formation de spécialiste dans tous les domaines envisagés. Sous sa forme actuelle, le présent Certificat a essentiellement pour but de fournir à toute personne ayant reçu une formation scientifique «classique» une connaissance générale suffisante pour pouvoir aborder correctement les problèmes liés

à l'environnement en sachant prendre en compte les facteurs les plus importants et pour faciliter ultérieurement l'éventuelle approfondissement de ces connaissances dans un domaine particulier. On peut noter que, depuis sa création, ce cours a été régulièrement suivi par une douzaine d'étudiants en moyenne par année.

Dr. J. Bufflé

Pour tous renseignements s'adresser au:

Secrétariat du Département de Chimie minérale et analytique (Prof. W. Haerdi), Sciences II, 30 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4, Suisse.

Schweizerische Akademie der technischen Wissenschaften

In der dritten und vierten Vorstandssitzung sind zahlreiche Neuaufnahmen von Fachvereinen besprochen worden. Der Vorstand ist erfreut über das grosse Interesse, auf das die Akademie stösst und wird den Delegierten zirka 15 neue Mitgliedervereine zur Aufnahme vorschlagen.

Die Delegiertenversammlung des Jahres 1982 wird am 19. März, um 9.45 h in Bern stattfinden.

Der Vorstand hat eine Stellungnahme zuhanden des Eidgenössischen Verkehrs- und Energiewirtschaftsdepartements betreffend dem Vorentwurf zu einem Strahlenschutzgesetz verabschiedet. Die Akademie bedauert, dass dieser Vorentwurf gegenüber dem gültigen Gesetz gravierende Nachteile aufweist, ohne eine erhöhte Sicherheit der Nuklearanlagen für Forschung und Energieerzeugung mit sich zu bringen.

Der wissenschaftliche Beirat hat vom nationalen Programm «Mikro- und Optoelektronik» Kenntnis genommen. Er begrüsst Zweck und generellen Inhalt des Forschungsplanes in hohem Masse und empfiehlt der Expertengruppe eine Konzentration der Arbeiten auf besonders erfolgsversprechende Ansatzpunkte.

Die SATW wird an der in Basel im Herbst 82 stattfindenden internationalen VDI-Tagung der Verfahreningenieure mit einer Begrüssungsansprache und der Teilnahme an einem Round-Table-Gespräch vertreten sein.

Eine Arbeitsgruppe des Vorstands erarbeitet eine Stellungnahme zum Bericht des schweizerischen Wissenschaftsrates «Forschungspolitische Zielvorstellungen 1980». Die Mitglieder der Akademie sind eingeladen, ihre Bemerkungen zur Kenntnis der Arbeitsgruppe zu bringen.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Baiker Alfons, Dr. Ing. Chem. ETH, Privatdozent, Rietgrabenstrasse 63, 8152 Glattbrugg

Grob Bernhard, Dipl. Ing. Chem. ETH, Doktorand, Seefeldstrasse 255c, 8008 Zürich

Widmer Erich, Dr. sc. nat. ETH, Mittelweg 47, 4142 Münchenstein

Hoigné Jürg, Dr., PD für analyt. Chemie ETH-Z, Freudenbergstrasse 136, 8044 Zürich

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

Chronik

Ehrungen – Ernennungen

Universität Lausanne. Zu Honorarprofessoren wurden befördert:

- Prof. Dr. *F. Lohse*, Colorants et Plastiques
- Prof. Dr. *A. E. Siegrist*, Colorants et Plastiques

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Prof. Dr. *J. Meissner* sowie Dr. *M. H. Wagner* wurden für ihre gemeinsamen Beiträge zur Entwicklung der Dehnungs-Rheometrie mit dem Jahrespreis der British Society of Rheology ausgezeichnet.

Heineken-Preis

In den Niederlanden ist der höchste Preis für Forschung für das Jahr 1982 dem Schweizer Prof. Dr. *Charles Weissmann* verliehen worden. Der Dr. H. P. Heineken-Preis, der in diesem Jahr von 100 000 auf 200 000 Gulden erhöht worden ist, wird von der Königlichen Niederländischen Akademie der Wissenschaften in Amsterdam verliehen. Professor Weissmann erhält den Preis für seine bahnbrechende Arbeit auf dem Gebiet der Nukleinsäuren, der Träger der genetischen Information aller Organismen. Prof. Weissmann (50) ist Direktor des Instituts für Molekularbiologie I der Universität Zürich.

Firmeninterne Auszeichnung von Forschern in der Industrie

Zu wissenschaftlichen Experten wurden ernannt:

Ciba-Geigy AG, Basel:

Dr. *Dieter Hauenstein*, Physik

Dr. *Peter Moser*, Physik

Dr. *Heinrich H. Peter*, Forschung Pharma

Dr. *Aleksandra Stula*, Forschung Pharma

Dr. *Claus Weis*, Forschung und Entwicklung Farbstoffe und Chemikalien

F. Hoffmann-La Roche + Co. AG, Basel:

Prof. Dr. *Joseph Kiss*, Forschung Pharma

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 11. März 1982: Prof. Dr. *K. H. Büchel* (Bayer AG, Leverkusen/BRD), Synthesekonzeptionen zu neuen biologischen Wirkstoffen. (Um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel.)

Berner Chemische Gesellschaft. 24. Februar 1982: PD Dr. *U. Krähenbühl* (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie Universität Bern), Warum sind die Dinosaurier ausgestorben? Folgerungen aus Untersuchungen von Sedimentproben. (Um 16.30 Uhr im Hörsaal 16, Erdgeschoss Nordblock der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, Bern.)

Chemische Gesellschaft Fribourg. 23. Februar 1982: Prof. Dr. *H.-F. Eicke* (Physikalisch-chemisches Institut Universität Basel), Die Selbstorganisation amphiphiler Moleküle: Mizellen und Mikrophasen. – 9. März 1982: Prof. Dr. *K. Schaffner* (Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mühlheim a. d. Ruhr), Zum experimentellen Nachweis biradikalischer Zwischenstufen in photochemischen Umlagerungsreaktionen. (Jeweils um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg, Pérolles.)

Selektivität chemischer Reaktionen

3. Teil: Selektivität chemischer Reaktionen in mehrphasigen Systemen*

Weiterbildungskurs mit Übungen für Mitarbeiter aus der Industrie.

Veranstaltet vom Chemisch-Technischen Laboratorium der ETH Zürich (Vorsteher: Prof. Dr. W. Richarz).

Zeit: Montag, 15. März 1982, 9.00 Uhr bis Dienstag, 16. März 1982, 17.00 Uhr.

Ort: Hotel Aarauerhof, Aarau.

Referenten: Professoren J. R. Bourne, S. Hartland, W. Richarz, D. W. T. Rippin sowie Dr. P. M. Robertson.

Kosten: Fr. 200.– inkl. Kursmaterial, ohne Unterkunft und Verpflegung.

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. 01/256 30 48), Technisch-Chemisches Laboratorium ETH, Postfach, CH-8092 Zürich.

* 1. Teil, siehe *Chimia* 34, 437 (1980)

2. Teil, siehe *Chimia* 35, 310 (1981)

2nd Workshop on LC/MS and MS/MS

October 21–22, 1982, Montreux, Switzerland (Maison des Congrès).

Organized by the International Association of Environmental Analytical Chemistry, and sponsored by instrumental companies and national bodies (including an exhibition).

The topic will include technical developments in LC/MS and MS/MS with on-line and off-line aspects and applications of these techniques 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 and MS/MS. Proceedings will be published in a special issue of the *Journal of Chromato-*

graphy.

A short introducing course on LC/MS and MS/MS will also be given in Montreux on the preceding days, October 19–20, 1982.

For further information on attendance and submission of papers Contact: Prof. Dr. R.W.Frei, Dept. of Analytical Chemistry, Free University, De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam, The Netherlands.

Buchbesprechungen

Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden

2. und ergänzte Auflage. Von *E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon*. 1981. IX + 316 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis gebunden DM 39,80.

Der organische Analytiker stützt sich seit geraumer Zeit auf die kombinierte Anwendung spektroskopischer Methoden zur Gewinnung von Strukturinformationen. Für einen rationellen Arbeitsablauf bedient er sich sinnvollerweise kaum der Originalliteratur, sondern greift zu geeigneten Tabellenwerken und Sammlungen. – Die vorliegende Publikation setzt sich denn auch zum Ziel, dem Bedürfnis nach vielseitigen und gut überschaubaren Referenzdaten entgegenzukommen. Nach einer kurzen Übersicht (13 S.) über chemische Verschiebungen und Absorptionslagen funktioneller Gruppen folgt eine sehr nützliche Zusammenstellung charakteristischer spektroskopischer Daten der verschiedenen Verbindungsklassen (35 S.). Im NMR-spektroskopischen Teil (^{13}C 53 S., ^1H 74 S.) findet man ausführliche Tabellen zur Abschätzung chemischer Verschiebungen von Kohlenstoffen und Protonen, viele Vergleichsverbindungen und Lösungsmittelspektren. Leider kommen im ^{13}C -Teil die Kopplungskonstanten zu kurz. Im ^1H -Teil sind sie – obschon vorhanden – oft nur von geringem Nutzen, nämlich überall dort, wo an Stelle von charakteristischen Werten Bandbreiten angegeben sind (z. B. S. H 185, Cyclopentan, $J_{\text{gem}} = -8 \dots -18$). Das Kapitel über die IR-Spektroskopie umfasst auf 56 Seiten sehr detaillierte Zuordnungstabellen, die sogar Absorptionen von Silizium- und Borverbindungen einschliessen, und als Neuerung gegenüber der ersten Auflage auch die Behandlung von Störsignalen und Sperrgebieten. Im MS-Abschnitt (34 S.) findet sich zusätzlich zu Fragmentierungstabellen und Lösungsmittelspektren eine äusserst nützliche Tabellierung von Isotopenmassen, -häufigkeiten und -verteilungsbildern. Der UV/VIS-Teil bespricht auf 10 Seiten die Absorptionslagen wichtiger Chromophore und gibt Hinweise zur Abschätzung einiger Verbindungen. Ob allerdings hier noch 80 UV/VIS-Spektren ausgewählter Verbindungen abgedruckt sein müssen, erscheint fraglich. Ein Sachverzeichnis am Ende des Bandes erleichtert das Auffinden der gesuchten Information. Leider beschränken sich die Autoren in allen Abschnitten auf die Tabellierung spektroskopischer Daten und verzichten auf eine (wenn auch kurze) Behandlung der physikalischen Grundlagen. Die im Vergleich zur ersten Auflage gewachsene Zahl von Buchzitaten täuscht nicht darüber hinweg, dass im ganzen Buch Quellenangaben bei Tabellen und Referenzverbindungen fehlen. – Trotzdem erreicht der Band als Ganzes das von den Autoren gesteckte Ziel, was ihn zu einem sehr nützlichen Nachschlagewerk macht.

J. P. Ruder

Im Schatten der Sensation

Leben und Wirken von Fritz Strassmann. Von *Fritz Krafft*. 1981. XVII, 541 Seiten mit 48 Abb. Verlag Chemie GmbH Weinheim/New York. Preis DM 150,-.

Vor über 40 Jahren entdeckten die beiden Chemiker *Otto Hahn* und *Fritz Strassmann* gemeinsam die Spaltung des Urankerns beim Bestrahlen mit Neutronen. Diese bedeutungsvollen Resultate werden heute vielfach nur dem Forscher Hahn zugeschrie-

ben, wie auch die Verleihung des Nobelpreises an diesen allein erfolgte. Das vorliegende Buch soll vor allem die Leistungen der beiden weniger bekannten Personen aus dem Dreierteam würdigen, bestehend aus dem Radiochemiker *Otto Hahn*, der Physikerin *Lise Meitner* und dem Analytiker *Fritz Strassmann*.

Im ersten Teil werden Herkunft und Bildungsgang von *Fritz Strassmann* wie auch die Voraussetzungen und die Arbeitsbedingungen am Berliner Institut geschildert. Der nächste Abschnitt ist *Lise Meitner* gewidmet. In den folgenden Abschnitten wird die Auseinandersetzung um die Prioritätsansprüche zwischen den verschiedenen Instituten, die auf ähnlichen Gebieten arbeiteten, nach erfolgter Entdeckung der Kernspaltung dargestellt. Die letzten Kapitel zeigen, wie es *Strassmann* gelang, allen Schwierigkeiten zum Trotz, die nach dem 2. Weltkrieg für Wissenschaft und Forschung in Deutschland herrschten, wesentliches zum Aufbau des Max-Planck-Institutes und des Chemischen Instituts der Universität in Mainz beizutragen. Das vorliegende Buch enthält eine Fülle von Zitaten und Briefen. Die Auswahl ist aber teilweise einseitig, wie auch die durch den Autor geführten Gespräche mit direkt beteiligten Schülern und Freunden. Diese Biographie ist besonders wegen der vielen Anmerkungen und Fussnoten recht schwierig zu lesen. Das Buch ist daher und wegen dem hohen Preis nur dem Wissenschaftshistoriker ohne Einschränkung zu empfehlen.

U. Krähenbühl

Air Pollution Control Equipment

Von *H. Brauer* und *Y. B. G. Varma*. 1981. 285 figs., 53 tab. VII + 388 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price cloth DM 196,-.

Das vorliegende Buch behandelt die technischen Verfahren der Abgasreinigung. Schwerpunkt stellen die Prozessabgase dar; die Emissionsverminderung bei den Quellengruppen Hausfeuerungen und Verkehr ist nicht Gegenstand der Betrachtungen.

Die beiden ersten Kapitel sind als Einführung in die Probleme des Umweltschutzes gedacht. In Anbetracht der komplexen Materie muss sie notgedrungen unvollständig und begrenzt aussagekräftig bleiben.

Ein weiteres Kapitel beinhaltet eine Zusammenstellung der Grundlagen der Abgasreinigungstechnik, insbesondere der Abgasentstaubung.

Die Kapitel 4 bis 7 befassen sich ausführlich mit den Verfahren zur Abgasentstaubung mittels Zyklon, Nassentstauber, Gewebefilter und elektrostatischen Abscheidern.

Kapitel 8 behandelt die Möglichkeiten der Abscheidung von Flüssigkeitsaerosolen (Nebel) aus Abgasen.

Die Kapitel 9 bis 12 schliesslich sind der Abgasreinigung mittels Absorption, Adsorption, biologischen sowie thermischen Verfahren gewidmet.

Die technischen Kapitel beinhalten jeweils die Problemstellung sowie die theoretischen Grundlagen des Reinigungsverfahrens. Daraus werden die relevanten Bestimmungsgrößen für die Projektierung und den Betrieb der Reinigungsanlagen und -operationen abgeleitet. Zahlreiche Schematas, Tabellen und Erläuterungen anhand praktischer Anwendungsbeispiele erleichtern den Überblick und das Verständnis.

Das Buch eignet sich als Einführung in die Abgasreinigungs-

technik. Es ist in erster Linie für Ingenieure und Physiker geeignet sowie als Unterrichtshilfe für Ingenieurschulen.

Die verschiedenen Kapitel sind in ihrem theoretischen, praktischen und informativen Gehalt recht unterschiedlich und setzen hinsichtlich verfahrenstechnischer Grundlagenkenntnisse bedeutende Anforderungen.

B. Böhlen

Polarographische Analyse

Moderne Spurenanalytik, Bd. 5. Von M. Geissler. 1980. 194 Seiten mit 54 Abb. und 26 Tabellen. Akademische Verlagsgesellschaft Geest + Portig, Leipzig, DDR M 49,-.

In der analytischen Praxis haben polarographische Methoden in den letzten Jahren durch Entwicklung neuer Mess- und Polarisierungstechniken einen beachtlichen Aufschwung genommen. Das vorliegende Buch vermittelt dazu in sieben Kapiteln auf relativ engem Raum eine anwendungsorientierte, methodische Einführung. Anschliessend an einen Überblick über Entwicklung und gegenwärtigen Stellenwert polarographischer Methoden sowie eine kurze Rekapitulation grundlegender elektrochemischer Begriffe, werden in der ersten Hälfte die meisten bisher entwickelten polarographischen Messtechniken in ihren wichtigsten Charakteristika vorgestellt und z. T. theoretisch beleuchtet. Die zweite Hälfte des Buches ist experimentellen Aspekten gewidmet. In zwei Kapiteln wird darin zuerst auf die praktischen Zell- und Elektrodenkonstruktionen, die Reinigung und Manipulation der Messlösungen sowie auf die quantitativen Auswertemethoden eingegangen, während im letzten Kapitel aktuelle praktische Anwendungen aus der Umweltchemie, der Material-, Lebensmittel- und pharmazeutischen Analytik anhand ausgewählter Beispiele diskutiert und durch tabellierte Zusammenstellungen der zugehörigen Literatur ergänzt werden.

Bei der Behandlung der verschiedenen Messmethoden wird der Schwerpunkt auf die praktisch relevanten Gesichtspunkte gelegt, während sich der theoretische Teil auf eine Zusammenstellung der wichtigsten Grundgleichungen beschränkt. Für weitergehende theoretische Grundlagen und für Einzelheiten der im zweiten Teil behandelten experimentellen Aspekte wird der Leser auf die Originalliteratur verwiesen, deren nach Autoren geordnete Zusammenstellung am Schluss des Buches in über 350 Zitaten einen repräsentativen Querschnitt bis 1978 umfasst. Auf diese Weise gelingt dem Autor trotz beschränktem Raum eine übersichtliche, wenn auch in einzelnen Themenkreisen (z. B. der Inversvoltammetrie mit den zugehörigen stationären Elektrodensystemen) sehr knappe Darstellung des Stoffes. Das Buch empfiehlt sich als erste Einführung für Analytiker ohne elektrochemische Spezialkenntnisse, die einen raschen Zugang zur Methodik polarographischer Analysetechniken suchen.

H. Siegenthaler

Industrial Enzymes from Microbial Sources

Recent Advances. Ed. by M. G. Halpern. 1981. XII + 346 pages. Noyes Data Corporation. New Jersey. Price cloth \$ 45.-.

This book is a compilation of information as from the US patent literature on obtaining enzymes from microorganisms. About 200 patents issued in this field between January 1974 and July 1980 are described with the intent of including all the pertinent technical information from all the US patents issued during this time period. The patent literature is by nature very detailed and each patent must contain new ideas or applications. Though patent literature contains much of the world's technical information it is neglected by many scientific workers because of the effort required to overcome the legal jargon.

Each patent in this book is illustrated with a short introduction and two examples describing how the organisms were cultivated and how the desired enzyme was separated from the broth or microbial cell material. In each case the exact conditions are

given in considerable detail. On the average about 1.5 to 2 pages are devoted to each patent.

The content is divided into the following sections: cholesterol oxidase from bacteria, amylolytic enzymes from bacteria, proteolytic enzymes from bacteria, glucose isomerase from bacteria, other enzymes from bacteria, additional bacterial enzymes, amylolytic enzymes from fungal sources, other fungal enzymes from yeast, special techniques, company index, inventor index, US patent number index.

The company index reveals that $\frac{1}{4}$ of these US patents were awarded to Japanese companies. The «special techniques» section is devoted to separation and purification methods.

Unconventional and interesting ideas can be found throughout this book: immobilization of whole cells on gelatin, solid whole cell clumps with glutaraldehyde treatment, oxygen limitation as a factor in enzyme production, polymer stabilization of enzyme during freeze drying, affinity chromatography separation using an insolubilized coenzyme, and liquid-liquid extraction of enzymes using two immiscible aqueous phases (one with additive such as polyethylene glycol).

This compilation represents a valuable and easy to understand guide to the patents on microbial industrial enzymes.

I. J. Dunn

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Sc, Y, La-Lu Seltenerdelemente. A 5: Y, La und Lanthanide. Geochemie: Gesamterde. Chief Editor: Isa Kubach. 1981. 56 Fig. XXIV + 475 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis DM 1287,-.

Die Behandlung der Seltenerdelemente ist am Gmelin-Institut in vollem Gang. Aus den Reihen A bis D sind in den letzten Jahren zahlreiche Bände erschienen. Weitere Bände sollen laut Vorwort in naher Zukunft herauskommen. Der vorliegende Band A 5 ist der Geochemie der Elemente Sc, Y, La-Lu gewidmet. Es handelt sich um den umfangreichsten, schwersten (1200 g) und auch teuersten Einzelband, den das Gmelin-Institut bisher publiziert hat.

Einem kurzen Einführungskapitel «Geochemie. Charakter und Häufigkeit von Yttrium und den Seltenerdelementen sowie ihren Isotopen» folgt das über 460 Seiten umfassende Kapitel «Geochemie. Lithosphäre. Magnetische Abfolge». Das Material ist nach magmatischen Phasen klassifiziert mit den Abschnitten «Orthomagmatische Phase», «Pegmatitische Phase. Aplite» und «Pneumatolytisch-hydrothermale Phase». Die Literaturlisten sind sehr umfangreich, und es überwiegen naturgemäss die Zitate aus geophysikalischen und geochemischen Zeitschriften. Die Literatur ist bis 1979 ausgewertet. Der Informationsgehalt des Bandes ist ausserordentlich hoch, und er wird für jeden auf dem Gebiet der Seltenerdelemente tätigen Chemiker und Erdwissenschaftler von unschätzbarem Wert sein.

H. Güdel

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher

Keine Besprechung

Organische Leiter, Halbleiter und Photoleiter. Von Claus Hamann, Joachim Heim und Hubert Burghardt. Friedr. Vieweg + Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Wiesbaden.

Radioactive Decay Data Tables.

A Handbook of Decay Data for Application to Radiation Dosimetry and Radiological Assessments. By David C. Kocher. Technical Information Center, Oak Ridge, Tennessee 37830.

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

ZIA – Eine Methode zur quantitativen Antigenbestimmung

Mit Zonen Immun Assay – ZIA hat jetzt die Desaga GmbH, Heidelberg, ein Unternehmen der Schott-Gruppe, eine neue Methode zur schnellen und sicheren Bestimmung von Proteinen entwickelt.

«Desaga Quantiphor» ist das Gerät für dieses Verfahren hoher Empfindlichkeit. Es gestattet eine schnelle und fehlerfreie lineare Auswertung. Zudem ist das Verfahren sehr wirtschaftlich sowohl durch den geringen Investitionsbedarf und die wartungsfreie Apparatur als auch bei den Kosten pro Probe. So ist der Antiserumverbrauch extrem niedrig – bis zu 3000 Bestimmungen sind mit 1 ml Antiserum möglich.



Bei der Verwendung von Standard-Antisera verringert sich der Kostenaufwand pro Probe auf nahezu die Hälfte bisheriger manueller Verfahren. Trotz sehr hoher Empfindlichkeit erlaubt ZIA als relatives Bestimmungsverfahren einen grösseren Spielraum mit der Dosierung. Ausserdem können Bestimmungen von Antikörpertitern durchgeführt werden. Nach elektrophoretischer Auftrennung in Gelen lassen sich Einzelkomponenten einfach quantifizieren.

Bei der neuen Methode werden zur Proteinbestimmung in der «Desaga Quantiphor» 20 vertikale Glasröhrchen gleichzeitig mit antiserumhaltigem Agarosegel gefüllt. Bis zu 100 μ l Proben oder Standardlösungen werden dann auf jedes Gel pipettiert.

Während der Elektrophorese, ca. 3 Stunden, wandern die Proteine aus den Proben in das Gel, wo sie Immunpräzipitate bilden. Die Menge der zu bestimmenden Proteine ist proportional zur Länge der Immunpräzipitate.

Mit anderen Methoden wurde gute Übereinstimmung erzielt. Der Variationskoeffizient ist ca. 3%.

Zonen Immun Assay – ZIA ist einsetzbar ab 50 μ g/l und damit ca. 100 mal empfindlicher als die «Mancini»- oder «Laurell»-Methode. **Leserdienst 9**

Mess-Systeme für Wärme-Energie

In der heutigen Zeit ist der rationelle Einsatz von Wärme-Energie wichtig. Voraussetzung dafür ist jedoch, dass Verbrauchsdaten laufend erfasst, das heisst gemessen werden. Diese Messungen führt das sehr flexible industriell einsetzbare Mess-System von Kundert Ing. durch.



Um die Erfassung der Messgrößen bei den verschiedenartigsten Einsatzbedingungen zu gewährleisten, steht eine ganze Gerätepalette zur Verfügung. So können Volumenströme beispielsweise mit magnetisch induktiven Durchflussaufnehmern, Wirbeldurchflussmessern oder nach dem Wirkdruckverfahren bestimmt werden. Die Berechnung der Wärmeleistung und die Systemsteuerung werden durch das modular aufgebaute Mikrocomputersystem KMR 51 vorgenommen. Dieses Rechensystem kann gleichzeitig die Signale mehrerer Messkreise verarbeiten. Über angeschlossene Drucker ist der Ausdruck täglicher Energieverbrauchsprotokolle ganzer Industrieanlagen oder Fernwärmeversorgungen automatisch möglich.

Leserdienst 10

Quantitative Bestimmung von Aflatoxinen B₁, B₂, G₁ und G₂ im ppb-Bereich

Aflatoxine entstehen bei unsachgemässer Lagerung von Nüssen, Getreide usw. als Stoffwechselprodukte von Schimmelpilzen. Sie gehören zu den stärksten natürlich vorkommenden Giften und Cancerogenen. In vielen Ländern ist daher die Prüfung bestimmter Lebensmittel auf Abwesenheit von Aflatoxinen gesetzlich vorgeschrieben.

Die quantitative Dünnschicht-Chromatographie eignet sich besonders für die Aflatoxin-Analytik:

- Paralleltreunungen erlauben hohen Probendurchsatz.
- Eine spezielle Trenntechnik macht aufwendiges Vorreinigen der Proben unnötig.
- Die mit der instrumentellen Dünnschicht-Chromatographie erreichbaren Nachweisgrenzen von 25 ppt bzw. 50 ppt liegen unter den geforderten gesetzlichen Limiten.

Eine ausführliche Beschreibung der Methode wird von Camag kostenlos abgegeben. **Leserdienst 11**

Rein- und Sterilfiltration von Salbengrundlagen, Sirups und Schleimen in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie

Die Sterilfiltration von wässrigen und öligen Flüssigkeiten bietet wenig Probleme, da das Filtrat kalt filtriert werden kann. Zu diesem Zweck können Filter aus der Filterindustrie zusammen mit einer Pumpe verwendet werden. Die Einsätze und die Filtergehäuse müssen im Autoklaven sterilisiert und zusammengebaut werden. Für solche relativ einfache Filterprobleme können wir selbstverständlich auch Geräte anbieten, jedoch haben wir hier gegen eine recht grosse Konkurrenz zu kämpfen. Schwieriger wird es, wenn die Filterprobleme etwas komplexer sind wie zum Beispiel bei Fetten, Wachsen, Salbengrundlagen oder Fettphasen für Emulsionen usw. Hier ist es wichtig, dass man eine komplette, durchdachte Einheit kauft, welche auch bei kleineren Mengen rationell arbeitet und regeneriert werden kann. In solchen Fällen sind die Filterhersteller nicht in der Lage, die gesamte Technologie anzubieten, da dies nur einen kleinen Sektor des Bereiches darstellt, in welchem Filter verwendet werden, haben diese Firmen sich nicht eingehend mit diesem Problem befasst. Es war also unser Bestreben, einen Filter so zu konzipieren, dass Salbengrundlagen ohne übermässige Erhitzung einfach steril oder reinfiltrierte werden können. Von gleicher Wichtigkeit war uns aber auch die Anforderung an das Filter, dass es einfach zu reinigen und mobil war. Das Gerät ist mit einer Vorrichtung versehen, die es erlaubt, das Filtersystem inklusive Filteransätze ohne Ausbauen einer antimikrobiellen Hitzebehandlung zu unterziehen.

Das *Brogli-Reinfilter* eignet sich für die Feinfiltration als auch für die Sterilfiltration, denn nicht nur in der pharmazeutischen Industrie, sondern ebenso in der Kosmetik wird heute sehr grosser Wert auf reine saubere Rohstoffe gelegt. Schon aus der Tatsache heraus, dass solche Produkte länger haltbar sind und ihr Aussehen auch über längere Zeit kaum verändern können. Wir sind also mit unserem Filter auf das Interesse von Firmen gestossen, welche nicht im eigentlichen Sinne steril arbeiten wollen, sondern nur auf eine reine und saubere Fabrikation Wert legen und die Konservierungsmittel in den Produkten auf ein Minimum reduzieren möchten. Mit dem *Brogli-Reinfilter* ist es nun erstmals möglich, einfach, ohne viel Zeitaufwand, die sämtlichen Rohstoffe der Produktionsmaschine zuzuführen. Für eine Feinfiltration schlagen wir folgende Filtereinheiten vor:

Grobfilter	~ 300 · 10 ⁻⁶ m
Vorfilter	~ 20 ÷ 10 · 10 ⁻⁶ m
Feinfilter	~ 5 ÷ 0,4 · 10 ⁻⁶ m
oder	
Entkeimungsfilter	0,5 · 10 ⁻⁶ m

Aufbau des *Brogli-Reinfilters*

Grobfilter unbeheizt
Vorfilter beheizt
Feinfilter oder Entkeimungsfilter beheizt

Da diese Medien alle in warmem Zustand filtriert werden müssen, ist das ganze System inklusive Pumpen und Leitungen komplett beheizt. Die ideale Filtrationstemperatur liegt, abhängig von der Art der Rohstoffe, zwischen 70 und 90°C. Zum Beheizen der Filter kann entweder Dampf oder aber ein Ölbad verwendet werden.

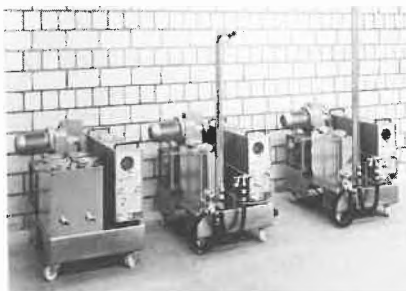
Der Dampf muss nicht sauber sein, da er in keiner Phase mit dem Innenraum des Filters in Berührung kommt. Diese Methode hat weiter den Nachteil, dass Dampf schlechter gesteuert werden kann und im Betrieb bereits ein Dampfsteuerungsgerät vorhanden sein muss.

Unserer Ansicht nach sollte jedoch das Gerät, um am rationellsten eingesetzt zu werden, fahrbar sein und von einer Produktionsmaschine zur anderen gefahren werden können. Es ist wichtig für eine einfache Anwendung, dass das Filter unmittelbar neben dem Verbraucher aufgestellt wird, da somit nur kürzeste Verbindungsleitungen notwendig werden.

Die Dampfsteuerung ist in den meisten Fällen an einer Wand fest montiert und weiter muss das Gerät mit relativ grossen Zu- und Abläufen versehen werden. Auch muss ein Kondensatopf vorgesehen werden, da der unreine Dampf nicht in das Salbenfabrikationslokal gelangen darf.

Deshalb schlagen wir für diese Geräte eine Ölbadheizung vor, welche elektrisch beheizt werden kann. Diese Geräte sind sehr mobil und können mittels Thermostat genau auf der gewünschten Temperatur

gehalten werden. Das Gerät ist komplett mit Doppelmantel versehen und kann somit vorgängig komplett sterilisiert werden.



Vorgehen beim Einsatz des *Brogli-Reinfilters*

Da die Filtereinsätze nicht steril bezogen werden können, setzt man diese in die Filtereinheit ein und erhitzt das Gerät auf ca. 150°C. Diese Temperatur wird je nach den Anforderungen ca. 1 Stunde und mehr gehalten. Somit werden alle produktberührten Teile inklusive Filter steril und die Einheit ist für den Gebrauch vorbereitet. Nun wird die Heizung auf die gewünschte Filtriertemperatur von ca. 70–90°C zurückgestellt. Automatisch wird das Heizmedium innert etwa 20 Minuten auf die gewünschte Temperatur heruntergekühlt und bleibt beliebig lange auf der gewünschten Stufe. Das Kühlen erfolgt durch normales Leitungswasser. Durch die Elektro-Öl-Heizung sind Sie vom Dampf unabhängig und können das Vorbereiten des Filtriergerätes im Salbenraum vornehmen.

Das so vorbereitete Filtergerät kann nun an jeden beliebigen Ort verfahren werden. Es benötigt nicht mehr als einen Stromanschluss.

Auch besteht die Möglichkeit, destilliertes Wasser in die Filterkammern zu geben und dieses mittels Hitze zum Verdampfen zu bringen, um so eine Sterilisation mit Dampf zu erreichen.

Das so vorbereitete Filter kann nun an eine Produktionsmaschine wie zum Beispiel *Multi-Homo* oder *Brogli-Kompakt-Cremes-Automat* angeschlossen werden und erbringt eine vorher bestimmte Stundenleistung von 250, 500, 1000 oder 2000 Liter Produkt in der Stunde oder mehr.

Vorteile des *Brogli-Reinfilters*

- Kleine kompakte Einheit, fahrbar
- Sterilisation durch eigenes Heizsystem sowie automatische Reinigung
- Kleinste Filtratverluste
- Unabhängig von Autoklaven, Sterildampf und Sterilräumen
- Mehrfache Verwendung der Filtereinsätze
- Filtereinheit komplett, für jede gewünschte Stundenleistung lieferbar
- Für einfache und komplizierte Filterprobleme verwendbar.

Wir stellen Ihnen gerne eine Filtereinheit zu Versuchszwecken zur Verfügung und senden Ihnen weitere technische Daten und Offerten. **Leserdienst 16**

Neues rechnendes Schnellspektral-photometer von Beckman

Beckman Instruments stellt ein neues rechnendes UV/sichtbar-Spektralphotometer, Modell DU[®]-7, vor. Hierbei handelt es sich um das jüngste und schnellste Mitglied der bewährten Beckman-DU[®]-Spektralphotometer-Familie.

Das DU-7 vereinigt in sich ein Hochleistungs-Spektralphotometer, eine Spektraldatenzentrale, einen Mikrocomputer, einen grossen Probenraum (14 × 30 × 18 cm), ein komplettes Zubehörprogramm und ein Selbstdiagnosesystem. Diese Kombination spart Zeit, vereinfacht die Bedienung, erweitert die Analysenmöglichkeiten und macht den Laborbetrieb leistungsfähiger und wirtschaftlicher.

Das DU-7 dient zur Identifizierung bzw. quantitativen Bestimmung einer Probenkomponente bei der Produktentwicklung, Forschung und Qualitätskontrolle in Industrie und Universitäten. Das DU-7 führt Wellenlängen-Schnellschanning, zeitabhängige Analysen (wie z.B. Flüssigkeitschromatographie, Kinetikuntersuchungen und kontinuierliche Messung) sowie Extinktions- und %T-Messungen bei bis zu acht verschiedenen Wellenlängen durch.



Das DU-7 ist einfach zu bedienen. Es genügt, das gewünschte Analysenprogramm durch Tastendruck abzurufen und die Probe zum Scanning in den Probenraum einzugeben. Der eingebaute Bildschirm zeigt das Spektrum in Sekunden an und ermöglicht die Abszissen- und Ordinatenpreisung bei der Spektralanalyse. Das als Zusatz erhältliche Videokopiergerät liefert einen Ausdruck der am Bildschirm angezeigten Informationen. Sowohl Programmparameter als auch Spektren werden im DU-7 gespeichert, wodurch die Eichung und die Spektralanalyse vereinfacht werden.

Der schnellste Wellenlängenvorschub beträgt 1200 nm/Min. Einmal gespeicherte Spektren werden in zwei Sekunden berech-

net und angezeigt. Der Bildschirm gestattet eine schnelle Einstellung der Analysenparameter sowie die Spektrmanipulation. Der eingebaute Mikrocomputer berechnet automatisch Peaklage und -höhe, Konzentration, Extinktionsverhältnis bei zwei Wellenlängen und die bei verschiedenen Wellenlängen gemessenen Extinktions- und %T-Werte.

Die Spektraldatenzentrale besorgt die Spektrenspeicherung und -anzeige, die Abszissen- und Ordinatenpreisung zur Prüfung kleinster Spektraldetails, die Berechnung der 1. und 2. Ableitung sowie des Extinktionslogarithmus. Die Spektren von max. sechs verschiedenen Proben können zum Vergleich am Bildschirm überlagert dargestellt werden.

Durch die Anwendung der sog. «stable-beam»-Technologie mittels vereinfachter Optik (weniger Spiegel) und modernster Elektronik werden eine Ansprechzeit von 0,05 Sek., ein hohes Signal/Rausch-Verhältnis und hohe Messempfindlichkeit erreicht. Dadurch werden genaue und reproduzierbare Messergebnisse gewährleistet.

Leserdienst 17

Graphicord UV-240 UV/VIS-Spektrophotometer mit Printer-Plotter

Das UV-240 ist durch den Microprozessor und Printer Plotter für den Benutzer optimiert worden. Die einfache Bedienung überzeugt auch skeptische Anwender. Es kann sofort von jedermann bedient und optimal benutzt werden.



Der *Printer Plotter* zeichnet nicht nur die Kurven, er kann auch die gewählten Parameter zum Spektrum ausdrucken. Wahlweise können auch nur die Messwerte ausgedruckt werden. Nach dem Einschalten überprüft sich das Gerät selbst und kalibriert Wellenlänge und Basislinie. Die quantitative Auswertung wird vom Computer erledigt.

Der *Monochromator* ist vollständig abgedichtet und verfügt über hohe Auflösung und Energie. Dies ist dank einem neuartigen Gitter, einer Entwicklung von Shimadzu, möglich.

Der *Probenraum* ist gross und erlaubt schnelles Wechseln von Zusätzen. Mit den Ausbaueinheiten können Ableitungen, Differenzspektren usw. ausgeführt werden.

Der Anschluss eines Personal-Computers HP-85F ermöglicht die ganze Steuerung des Photometers. Die Einstellungen des

Gerätes werden durch den Computer ausgeführt. Messwerte werden am HP-85 verarbeitet und wieder am Printer Plotter aufgezeichnet und/oder nach eigenen Vorstellungen ausgedruckt. Das Software-Programm umfasst Multikomponenten-Analyse, Farbmessung und viele andere Programme.

Mit einem HP-85F können bis zu 9 UV-240 gesteuert werden.

Im Zubehörprogramm finden Sie einen Küvetten-Wechsler für Kinetik und einen Mikrorührer für die Küvetten. Eine Ulbricht'sche Kugel ist für die Farbmessung vorhanden. Absaugküvetten sowie Probenwechsler zur vollautomatischen Probeneingabe. Diese, verbunden mit der quantitativen Auswertung, zeigt die Stärke des Gerätes.

Das UV-240 ist das beste Gerät mit seinem Preis-/Leistungsverhältnis und wird wegen seiner einfachen Bedienung von jedem Benutzer geschätzt. **Leserdienst 18**

Neue universelle Laborwaagen von Mettler

Mit Analysenwaagen alleine kommen die wenigsten Labors aus; fürs tägliche Drum und Dran werden genauso eigentliche *Arbeitswaagen* benötigt. Zwar wird von diesen nicht das ganze technische Raffinement gefordert, das zur verlässlichen Leistung im Makro-, Halb mikro- oder Mikrobereich benötigt wird. Dafür müssen solche Arbeitswaagen in höchstem Masse bedienungsfreundlich und universell einsetzbar sein und ein hervorragendes Preis-Leistungs-Verhältnis nachweisen können. Diese Erfahrung leitete die *Mettler Instrumente AG, Greifensee*, bei der Weiterent-



wicklung ihres Präzisionswaagen-Sortiments. Als Pendant zur Analysenwaage im Labor werden nun dieser Tage die *neuen elektronischen PE-Waagen* weltweit eingeführt. Augenfällig ist die äusserst kompakte, platzsparende Konstruktion, die

durch konsequente Miniaturisierung im elektronischen wie im mechanischen Teil erzielt wurde. Das Einwiegen und Dosieren wird durch den *Mettler DeltaDisplay* besonders leicht gemacht: der Ziffernwechsel in der Waagenanzeige wird automatisch der Zügigkeit des Einwägevorgangs angepasst, damit Dosierungen unter allen Umständen zielsicher, aber dennoch rasch erfolgen können.

Die Universalität ist gegeben durch die anschliessbare Funktionseinheit GC302 – für einen bescheidenen Aufpreis erhältlich –, mit welcher die PE-Waage zur *Nettototal, Prozent- oder Tierwaage* wird. (Übrigens: zur derzeit wohl preiswertesten elektronischen Tierwaage auf dem Markt!) Für die *elektronische Labordatenerfassung* ist die neue PE-Waage in beispielhafter Weise vorbereitet. Über den neuentwickelten Datenausgang können Wäageergebnisse an die üblichen Zusatzgeräte wie Drucker, rechnender Drucker usw. übertragen werden, aber auch an Computer mit Stromschleifen- oder mit Spannungsschnittstelle (RS232 bzw. V24).

Der zusammenfassende Eindruck der Mettler PE-Waage: Sie sind klein, handlich und sehr komfortabel; die Funktionseinheit und der neue Datenausgang geben ihnen eine bemerkenswerte Anwendungsvielfalt; die Anschaffungskosten sind sehr interessant – eine ideale Ergänzung der üblichen Hochleistungswaagen im Labor.

Leserdienst 19

Digital-Leitfähigkeitsmeter PW 9506 von Philips

Dieses Leitfähigkeitsmeter von Philips wurde für Routinemessungen in wässrigen Lösungen entwickelt und besticht durch einfache Handhabung.

Mit einer Zellenkonstante im Bereich 0,5 bis 1 cm⁻¹ werden Leitfähigkeiten direkt in mScm⁻¹ angezeigt. 4 Messbereiche, 0,1999, 1,999, 19,99 und 199,9 mScm⁻¹ sind verfügbar.



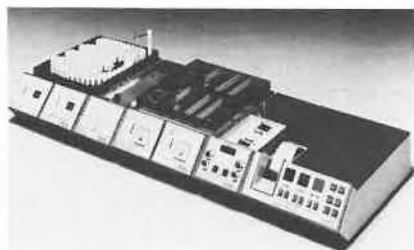
Manuelle Temperaturkompensation im Bereich 0...50°C wie automatische Temperaturkompensation im Bereich 0...100°C mit einem Pt 100 Widerstandsthermometer auf die Bezugstemperatur von 20°C (25°C) sind durchführbar.

Wie alle Leitfähigkeitsgeräte von Philips ist auch dieses Gerät für Vergleichsmessungen einsetzbar. Mit Hilfe einer Referenzmesszelle lassen sich Leitfähigkeiten im Verhältnis von 0 bis 1,999 zur Grundleitfähigkeit messen. Dies ist insbesondere interessant für Leitfähigkeitstirationen und für Messungen, wo eine hohe Grundleitfähigkeit vorliegt und geringe Leitfähigkeitsänderungen erfasst werden müssen.

Zur Replatinierung von Messelektroden ist selbstverständlich eine entsprechende Stromquelle eingebaut. Der Ablauf einer Messung wird durch eine Platinierung nicht beeinflusst. **Leserdienst 25**

Der neue Flowcomp 1500, ein autom. kolorimetrischer Analyser

Der Flowcomp 1500 kann für eine praktisch unlimitierte Anzahl Applikationen aus den verschiedensten Gebieten, vom Forschungs- bis zum Industrielabor, eingesetzt werden. Die modulare Konzeption des Gerätes ermöglicht jederzeit einen Ausbau des Systemes. Jedes Modul arbeitet selbständig. Mechanische, elektronische Fehler und Lecks werden prompt detektiert und durch eine Meldung im Klartext ausgedruckt.



Der Reagenzverbrauch, ein wichtiger Faktor bei der Berechnung von Analysenkosten, ist auf ein Minimum reduziert worden. Einen fundamentalen Vorteil bieten die immobilisierten Enzymkartuschen für einige spezifische Applikationen wie Harnsäure, Creatinin, Glucose und Harnstoff. Das Enzym wird mittels einer besonderen Technik an eine Nylonoberfläche gebunden. Die Probe kommt in der Kartusche mit dem Enzym in Kontakt und wird katalytisch in das spezifische Substrat transformiert. Nach dem Reaktionsablauf bleibt das immobilisierte Enzym in gebundener Form in der Kartusche zurück und kann somit für Tausende von Bestimmungen eingesetzt werden.

Die moderne Microprozessor-Technologie mit Standard und Basislinienmemory besorgt die autom. Kalibration. Die Standardwerte und die Basislinie werden gespeichert und für die Berechnung der Analysenergebnisse eingesetzt. Die relative Standardabweichung wird nach jedem analytischen Zyklus ausgedruckt. **Leserdienst 26**

Neue Firmenschriften

Neuer Sartorius-Katalog in Sachen Filter

Mit vollem Titel nennt sich die 120 Seiten starke Informations-Broschüre des Göttinger Unternehmens «Laborfiltration, Mikrobiologie, Elektrophorese». Und damit ist der gesamte Themenkomplex klar umrissen. Diese DIN A4-Druckschrift enthält eine Fülle instruktiver Detail- und Anwendungsfotos, schwarz-weiß wie auch farbig, die den Text- und Tabellenteil systematisch ergänzen. Nicht nur als Illustrationen, sondern vor allem als zusätzliche bzw. unterstreichende Aussagen.



Aufgegliedert ist der neue Sartorius-Membranfilter-Katalog – Ausgabe 1982 – in sechs Hauptkapitel, die dann jeweils noch weiter unterteilt werden:

1. Membranfilter
2. Nährkartonscheiben
3. Filtrationsgeräte
4. Ultrafiltration
5. Zelluloseacetat-Membranfolien für die Elektrophorese
6. Resorptions- und Lösemodell

Ein ausführliches Register am Schluss ermöglicht ein schnelles Auffinden der jeweils interessierenden Thematik, und zu guter Letzt wird dann auch noch eine Übersicht über die in Göttingen verfügbaren Sonderdrucke geliefert.

Die Informationsschrift «Laborfiltration, Mikrobiologie, Elektrophorese» (Ausgabe 1982) gibt es auf Anfrage kostenlos mit. **Leserdienst 27**

Eine Art Waagen-Schaukasten

Etwa einmal im Jahr fasst Mettler die aktuelle Situation bei den elektronischen Analysen- und Präzisionswaagen, den Titriergeäten und den thermoanalytischen Instrumenten in einer handlichen Broschüre zusammen. So kann sich der Benutzer ein Bild von den greifbaren Wägebereichen, Ablesbarkeiten sowie den Problemlösungen beim Anschluss von Zusatzgerä-

ten machen. Auch die neuesten elektronischen Mikro-/Ultramikrowaagen werden kurz portraitiert. **Leserdienst 28**

Neues Lieferprogramm «Organische Chemikalien»

Eine wichtige Arbeitsunterlage für Einkäufer und Chemiker hat die Hoechst AG jetzt neu aufgelegt: das Lieferprogramm Organische Chemikalien. Es stellt das in den letzten Jahren erweiterte Produktprogramm vor und gibt Auskunft über die von Hoechst vertriebenen aliphatischen, aromatischen, heterocyclischen Grundstoffe und Zwischenprodukte sowie Spezialprodukte.

Im Vergleich zur alten Ausgabe von 1976 wurden aufgrund der internationalen Aktivitäten die deutsche und die englische Version in einem Band zusammengefasst. Gleichzeitig wurden Aufmachung und Gliederung verbessert.

Im Hauptteil sind die Produkte nach Stoffklassen geordnet. Die bei Hoechst eingeführte Verkaufsbezeichnung ist vorangestellt und fett gedruckt. Zur schnellen Orientierung dienen die Strukturformeln. Ein Bruttoformel-Verzeichnis ermöglicht das Auffinden der Produkte unabhängig von einer Bezeichnung.

In das alphabetische Stichwortverzeichnis wurden zahlreiche Sachstichwörter und zusätzliche Synonyme aufgenommen, um einen möglichst breiten Zugang zu schaffen. **Leserdienst 29**

Chemie-Wirtschaft

Biotechnologie – Die technologische Herausforderung der Zukunft

Die jüngste wissenschaftliche Entwicklung auf dem Gebiet der Biotechnologie, insbesondere der

- Gentechnologie
- pflanzlichen oder tierischen Zellkulturen
- Immobilisation von Enzymen und Mikroorganismen
- Hybridon-Technologie

stellt für zahlreiche Unternehmen eine beträchtliche technologische Herausforderung dar. Viele Unternehmen verfügen jedoch weder über die spezialisierten Fachkräfte, noch über die erforderlichen Informationen über den neuesten Stand der Technologien, um eine Entscheidung zu treffen:

- ob es lohnenswert ist, im Bereich der Biotechnologie aktiv zu werden?
- auf welchen Spezialgebieten?
- in welcher Weise? (betriebsinterne F&E, Ankauf von Unternehmen, Vertragsforschung usw.).

Diese Fragen können nicht allein mit Hilfe einer gezielten strategischen Analyse oder aus rein wissenschaftlicher Sicht erschöpfend beantwortet werden.

Eine derartige Problemstellung erfordert vielmehr den Einsatz einer kreativen strategischen Entscheidungsmethode.

Bedingt durch den multidisziplinären Charakter der durchzuführenden Analyse und die Schwierigkeit, eine umfassende Synthese aller Elemente zu erstellen, bleiben jedoch diesbezügliche Lösungsvorschläge meist in generellem Rahmen.

Dies hat Battelle-Genf veranlasst, ein multidisziplinäres Forscherteam zu bilden, dessen Arbeitsmethode die folgenden Näherungen umfasst:

- Analyse des voraussichtlichen Einflusses der Biotechnologie auf die Aktivitätsbereiche des Unternehmens
- Analyse der innerhalb des Unternehmens verfügbaren Mittel, die für den Bereich «Biotechnologie» freigestellt werden können (F & E, Geldmittel, Management usw.)
- Erarbeitung von spezifischen, auf den genannten Analysen basierenden Alternativstrategien für das jeweilige Unternehmen.

Im Rahmen dieser Studie wird der Identifizierung derjenigen Marktlücken im Bereich der Biotechnologien besondere Bedeutung beigemessen, in denen ein Unternehmen aufgrund seiner spezifischen Kapazitäten eine bevorzugte Machtposition einnehmen kann.

Das Anwendungsgebiet der Biotechnologie ist sehr vielfältig: es reicht von der Biomassen-Technologie, die die Strukturen der Schwerindustrie benötigt, bis zu jenen Branchen der Feinindustrie, die sich mit der Herstellung pharmazeutischer Produkte befassen.

Die Verwirklichung einer solchen Studie setzt daher umfassende Kenntnisse auf allen Fachgebieten dieses vielschichtigen Fragenkreises voraus. Ein multidisziplinäres Spezialistenteam wie jenes von Battelle ist deshalb besonders geeignet, eine fundierte Unternehmensstrategie auf dem Gebiet der Biotechnologie vorzuschlagen. Eine weitere Gruppenstudie im Bereich der Biotechnologie hat folgende Zielsetzung:

- Abschätzung des Potentials von fünf Biotechnologien mit Hinblick auf die Geschäftsmöglichkeiten: Gentechnologie, Gewebekultur, Fermentation, Enzymtechnologie und Pflanzengenetik.
- Beurteilung des Einflusses dieser Biotechnologien auf die Petrochemie, Feinchemie, Energie, menschliche und tierische Ernährung.

Interessenten an dieser Gruppenstudie wenden sich bitte für weitere Auskünfte an

J.-C. Masson Battelle
Forschungszentren Genf
7, route de Drize
CH-1227 Carouge/Genf
Tel. (022) 43 98 31

Geschäftsbericht 1981 von Varian: Trotz Rückschlägen optimistischer Ausblick

Varian Associates, Inc., Palo Alto, Kalifornien, hat die Ergebnisse für das am 30. September 1981 abgelaufene Geschäftsjahr veröffentlicht. Der Gesamtumsatz betrug US-\$ 638 Millionen (i. V. US-\$ 554 Millionen). Es musste ein Nettoverlust von US-\$ 3,55 Millionen bzw. US-\$ 0,45 pro Aktie verbucht werden.

Anteilmässig haben die Europäischen Tochtergesellschaften mit etwa 20 % zum Umsatz beigetragen (US-\$ 125 Millionen).

Bericht der Geschäftsleitung

Die Electron Device Group verzeichnete mit Rekordumsätzen und -gewinnen ein sehr gutes Jahr und setzte den starken Aufwärtstrend fort. Der Bestellungseingang wächst stetig, für 1982 erwartet man eine weitere Zunahme der Umsätze und Gewinne auf neue Höchststände.

Die Ergebnisse der Instrument Group spielen nach wie vor eine marginale Rolle. Investitionen seitens der amerikanischen Wirtschaft sind auf einem tiefen Niveau; ausserdem wurde der Geschäftsgang dieser Gruppe durch die verschlechterten Wirtschaftsbedingungen in Europa sowie durch den negativen Einfluss des stärkeren US-Dollars auf US-Exporte beeinflusst.

Die Industrial Equipment Group meldet einen starken Einbruch der Gewinne für 1981. Im wesentlichen ist dies auf die Rezession in den wichtigsten Märkten zurückzuführen. gleichzeitig entstanden ausserordentlich hohe Anlaufkosten für die Einführung neuer Fabrikationsausrüstungen zur Herstellung von Halbleiterchips. Diese Produkte werden in der automatisierten Herstellung von Halbleiterkomponenten eine zunehmend wichtigere Rolle spielen. Die Betriebskosten wurden den gegenwärtig schlechten Marktbedingungen angepasst. Da der grössere Teil der Anlaufkosten bereits abgegolten ist, sieht Varian optimistischer ins Jahr 1982, auch wenn sich die Halbleiterindustrie nicht völlig erholen wird. Die laufenden Bestrebungen im Bereich Produkteentwicklung dürften dem Konzern auf dem Gebiet der Ionenimplantation den Vorsprung sichern und gleichzeitig dessen Position unter Anbietern von Elektronenstrahl-Geräten stärken.

Optimistischer Ausblick

Wie Präsident Thomas D. Sege ausführte, bedeutete 1981 für Varian ein schwieriges Geschäftsjahr. Die ungünstige Konjunktur hatte einen negativen Einfluss auf die Ergebnisse der Industrial Equipment Group und der Instrument Group.

«Die schlechte Konjunktur wird besonders im ersten Quartal noch eine dämpfende Wirkung auf unsere Ergebnisse haben,» meinte Sege, «aber wir sehen für die

kommenden drei Quartale besseren Resultaten entgegen. Eine Verbesserung dürfte 1982 die Instrument Group erfahren. Da erhebliche Anlaufkosten absorbiert wurden und wir eine neue Produktpalette anbieten können, wird sich die Industrial Equipment Group im Geschäftsjahr 1982 auf attraktive Ergebnisse einstellen können. In der Electron Device Group sowie im medizinischen Bereich erwarten wir anhaltend gute Leistungen. Dieser Ausblick begründet unsere positiven Erwartungen hinsichtlich der Erträge für 1982.»

Professor Dr. Dr.-Ing. E. h.

Rolf Sammet, GDCh-Präsident 1982/83

Zum Präsidenten der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) für die Amtszeit 1982/83 ist Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. Rolf Sammet gewählt worden. Er löst Prof. Dr. Dr. h. c. mult. Günther Wilke, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim, ab, der dieses Amt vor ihm innehatte.

Mit Rolf Sammet tritt wieder ein profiliertes Repräsentant der chemischen Grossindustrie an die Spitze der GDCh. Sammet ist seit 1969 Vorsitzender des Vorstands der Hoechst AG. Seit 1976 ist er Honorarprofessor an der Universität Frankfurt und liest dort über ausgewählte Kapitel der technischen Chemie. 1979 hat ihm die Universität Stuttgart in Anerkennung seiner Bemühungen um die Förderung des akademischen Nachwuchses und das Zusammenwirken von Wirtschaft, Wissenschaft und Technik im Dienste des Gemeinwohls den Dr.-Ing. E. h. verliehen.

In seinem Neujahrsglückwunsch an die Mitglieder der GDCh bezeichnete es Sammet für die Zukunft als noch wichtiger als bisher, dass die GDCh konsequent ihren neutralen Standort als wissenschaftliche Gesellschaft behauptet. Er stellte es als wesentliche Aufgabe heraus, von der breiten Basis des alle Gebiete der Chemie umfassenden Sachverständes fachliche Unterstützung bei Entscheidungsprozessen zu bieten, welche für die Bewältigung der Gegenwartsprobleme unseres Volkes und die Gestaltung der Zukunft eine Rolle spielen. Dies sei umso notwendiger, als politische Entscheidungen vielfach eine Bewertung naturwissenschaftlicher Fakten einschliessen.

Besondere Sorge bereitet der GDCh die geringe Bereitschaft breiter Kreise unserer Bevölkerung, naturwissenschaftliche Probleme und Fakten sachlich zu diskutieren und zu akzeptieren. Als einer der Gründe dafür wird die unzureichende naturwissenschaftliche Vorbildung an den höheren Schulen gesehen. Chemie, Physik und Mathematik werden dort offensichtlich als zu schwer empfunden.

GDCh

Forschung, Wissenschaft

Laseranwendungen in Chemie und Analytik *

Herbert Stafast und J. Robert Huber **

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Abstract

The laser is a source of "highly ordered" energy. Typical laser light properties such as monochromaticity, extreme collimation, remarkably high intensity, and temporal behavior permit unique experiments in pure and applied chemistry. The present review discusses some pertinent aspects of laser application in chemistry especially laser chemical synthesis, separation of substances and isotopic species, laser induced reactions, and laser photolytic deposition of structure.

In analytical chemistry the laser has become a powerful tool opening up new techniques and improving the sensitivity, selectivity, and speed of existing methods. Application of some of these new laser methods to basic research is considered by focussing attention to one of the most exciting chemical problems, the elucidation of the microscopic pathway of a chemical reaction.

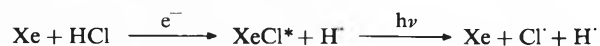
I. Aktueller Stand

Seit der theoretischen Analyse von *C. H. Townes* und *A. L. Schawlow* im Jahre 1958 über die Möglichkeit eines «optischen Masers» und dem kurz darauf erfolgten Bau des ersten Lasers durch *T. H. Maiman* (1960) hat eine steile Entwicklung zu immer betriebssichereren und leistungsfähigeren Gas-, Flüssigkeits- und Festkörperlasern geführt. Auf vielen Gebieten der Physik, der Vermessungs- und Nachrichtentechnik, sogar der Medizin wird heute der Laser mit grossem Erfolg angewendet. In der Chemie, welche bekanntlich eine sehr anwendungsorientierte Wissenschaft ist, stiess diese «Energiequelle höchsten Ordnungsgrades» bis jetzt auf Zurückhaltung: Aus wirtschaftlichen Gründen blieb der noch vor wenigen Jahren erhoffte Durchbruch des Lasers in der chemischen Industrie auf Gebieten wie der laserinduzierten chemischen Reaktion, der Isotopentrennung oder der Synthese aus. Die in den letzten zwei Jahren erfolgten, sehr bemerkenswerten Verbesserungen an dem für Che-

miker wohl brauchbarsten Lasertyp, dem Excimerlaser * [1], könnten diese Situation jedoch bald ändern. Dank der Pulsenergiesteigerung und vor allem dank der Erhöhung der Repetitionsfrequenz dieses Hochleistungslasertyps sowie der verbesserten Ausnützung der teuren Gase (bis zu 10^6 Pulsen pro Gasfüllung) konnte der Preis pro Excimer-Laserphoton beträchtlich reduziert werden. Er liegt heute schon weit unterhalb den Kosten eines UV-Photons aus einer konventionellen Xenonlampe. Sollte, was durchaus möglich erscheint, eine weitere Reduktion der Laserbetriebskosten erreicht werden, so wird der Laser schliesslich auch in der Chemie Einzug halten.

Die Selektivität und die hohe Strahlintensität der Laseranregung führen zu den besonderen Merkmalen der Laserphotochemie [2]. Ihre wichtigsten Reaktionstypen in der Gasphase sind in Abb. 1 schematisch zusammengefasst. Aus einem Gemisch wird selektiv ein Molekül oder eine Isotopenspezies angeregt. Stösst das elektronisch und/oder vibratorisch angeregte Teilchen auf den vorgegebenen Reaktionspartner, so kommt es, wie Fall 1 zeigt, zur Addition oder Substitution. Im zweiten Reaktionstyp wird das Molekül nach der Absorption von einem oder mehreren Photonen der selben oder auch verschiedener Wellenlängen ionisiert. Das so erzeugte Kation ist dann Ausgangspunkt für verschiedenartige Folgereaktionen. Im Fall 3 führt die Laseranregung zu einer unimolekularen Reaktion, d. h. zu einer Fragmentierung oder Isomerisierung. Der einfache Bindungsbruch (Dissoziation), die konzertierte Spaltung (Eliminierung) oder die

* Excimerlaser, unter diesem Namen werden auch die Exciplexlaser erfasst, sind gepulste Gaslaser. Das Lasermedium, mittels schneller elektrischer Ladung gepumpt, besteht aus Edelgasgemischen. Dabei entstehen Excimere (z. B. Xe_2^*) oder Exciplexe (z. B. XeCl^*), welche UV-Licht emittieren und in ihren instabilen Grundzustand zurückkehren, wo sie sofort dissoziieren:



Die lichtstärksten und gebräuchlichsten Lasermedien dieser Art sind die Edelhalogenuide KrF (248 nm), XeCl (308 nm) und XeF (350 nm).

* Eingegangen am 19. Januar 1982.

** Korrespondenz-Adressat: Prof. Dr. J. R. Huber.

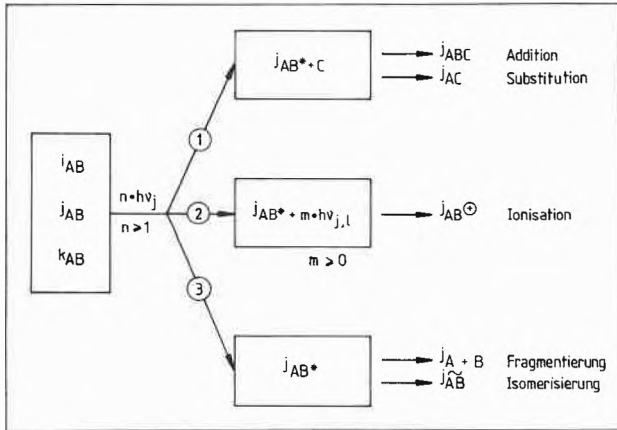


Abb. 1: Photochemische Reaktionen nach selektiver Einphotonen- oder Vielphotonenanregung.

Umlagerung ergeben je nach Reaktionsablauf stabile Endprodukte, metastabile oder hochreaktive Teilchen wie Radikale, welche wiederum Ausgangspunkt für weitere Reaktionen sein können. Die hohe Strahlintensität der Laserlichtquelle ermöglicht bei diesen Reaktionen die Produktion hoher Konzentrationen reaktiver Teilchen.

Die nachfolgende Übersicht soll in einem ersten Teil auf einige attraktive Anwendungsmöglichkeiten für die praktische Chemie und die Analytik hinweisen, in einem zweiten Teil den Laser als wirkungsvolles Hilfsmittel in der chemischen Grundlagenforschung vorstellen.

II. Praktische Anwendungen

Der Laser als Synthesehilfsmittel

In der Übersicht Abb. 2 werden die relevanten Lasereigenschaften den praktischen Anwendungsmöglichkeiten in der Chemie gegenübergestellt. Wie eingangs erwähnt, ist die Anwendbarkeit photochemischer Methoden in der Industrie durch die relativ hohen Photonenkosten eingeschränkt. Bei der Synthese – dem Hauptinteressengebiet

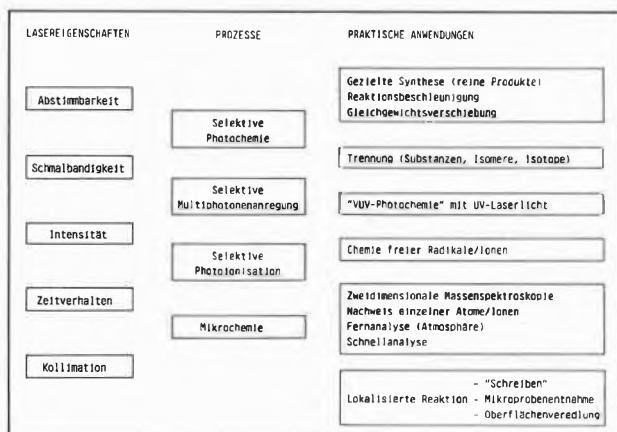


Abb. 2: Charakteristische Lasereigenschaften, laserinduzierte photophysikalische oder photochemische Prozesse und ihre praktischen Anwendungen.

des Chemikers – ist offensichtlich die Herstellung teurer Substanzen in kleinem Massstab wirtschaftlich, besonders dann, wenn die Reaktion über einen photochemischen Schritt sehr «sauber» geführt und dadurch aufwendige Produktreinigung oder Trennung vermieden werden kann. Die Anregungsselektivität des Lasers bietet dabei gute Möglichkeiten, wie dies an einem einfachen Beispiel demonstriert wurde (Abb. 3). Bei dieser photo-

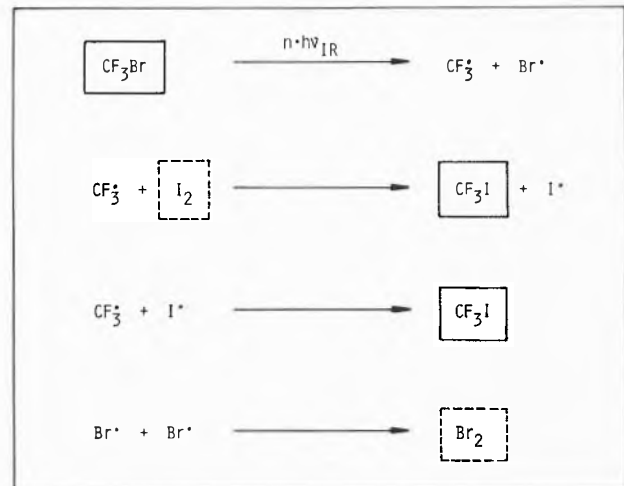


Abb. 3: Selektive IR-laserinduzierte Substitutionsreaktion (ohne Folgereaktion des wenig stabilen Endprodukts).

chemischen Austauschreaktion konnte der Laser auf eine der Schwingungsmoden des Eduktes abgestimmt werden ohne das Produkt, welches eine schwächere Bindung als das Edukt aufweist, anzuregen [3]. Die Selektivität der Laseranregung verhindert so die unerwünschte Photolyse des Produkts. Die Dissoziation des Moleküls wurde in diesem Beispiel über die Absorption vieler IR-Photonen erreicht. Diese Photochemie im elektronischen Grundzustand ist erst mit der Einführung von Lasern sehr hoher Strahlungsdichte zugänglich geworden und erlaubt eine hohe Anregungsselektivität über die Abstimmung des IR-Lasers auf charakteristische Schwingungsmoden eines Moleküls [4]. Unter der Einwirkung von intensiver Puls-laserbestrahlung können isolierte Moleküle 30 und mehr IR-Photonen absorbieren. Unter milder IR-Laserbestrahlung hingegen wird zunächst eine hohe Konzentration niedrig angeregter Teilchen aufgebaut. Bei nachfolgenden Stößen übernehmen bevorzugt bereits höher angeregte Moleküle zusätzliche Energie von niedriger angeregten Stosspartnern. So entstehen hochangeregte, reaktionsfähige Moleküle (Treanor-Pumpen). In den meisten Experimenten mit Substanzdrucken im Torr-Bereich laufen beide Anregungsmechanismen nebeneinander ab. Die stossinduzierten Prozesse erhöhen oft den Umsatz, zerstören aber andererseits die Selektivität der Laseranregung.

Die IR-laserinduzierten Reaktionen weisen naturgemäss eine geringe Quantenausbeute auf, da für die Aktivierung eines photochemischen Prozesses die Energie von vielen

IR-Photonen erforderlich ist. Für die effektive, auf die Gesamtheit der bestrahlten Moleküle bezogene Quantenausbeute zählt noch derjenige Teil von Molekülen mit, die zwar hoch angeregt aber nicht chemisch reaktiv werden. Diesem Nachteil der IR-Photochemie stehen beim besonders häufig verwendeten CO₂-Laser relativ geringe Kosten pro Laserphoton gegenüber.

Für Reaktionen mit grosser photochemischer Quantenausbeute rückt eine Anwendung laserphotolytischer Methoden jedoch auch bei der Synthese in grossem Massstab in den Bereich der Wirtschaftlichkeit. Ein solcher Lasereinsatz ist vor allem für den Start von Radikalkettenreaktionen gegeben, wie es kürzlich von *Wolfrum* und Mitarbeitern (Göttingen) [5] bei der Eliminierung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden, im besonderen für die Herstellung von Vinylchlorid hoher Reinheit, gezeigt wurde (Abb. 4). Der PVC-Grundstoff entsteht bei

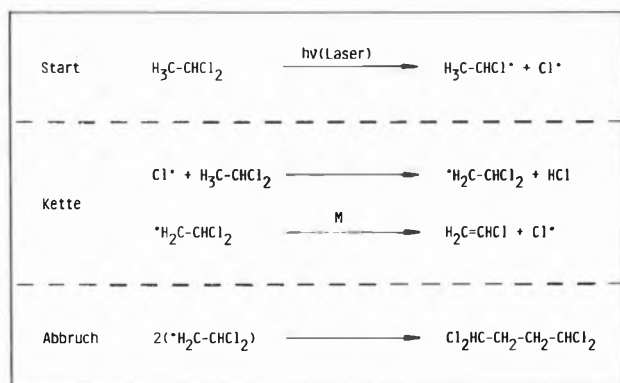


Abb. 4: UV-laserinduzierte Kettenreaktionen zur Darstellung von Vinylchlorid aus Dichloräthan.

der Bestrahlung von Dichloräthan mit einem KrF-Laser ($\lambda_{\text{exc}} = 248 \text{ nm}$). Die Ausrüstung bestehender Produktionsanlagen mit Lasern kann die Ausbeute beträchtlich steigern. Den Laborergebnissen zufolge liegt der Aufwand für die zusätzlich produzierten Tonnen Vinylchlorid bereits in demselben Bereich wie die Kosten für die konventionelle Herstellung. Für den grosstechnischen Einsatz, d. h. für Anlagen, die 1 bis 5×10^5 Tonnen Vinylchlorid pro Jahr produzieren, sind jedoch Laser im kW-Bereich notwendig. Diese enormen, heute noch nicht verfügbaren, Laserdurchschnittsleistungen erscheinen in absehbarer Zeit durchaus möglich.

Zu den präparativ wichtigsten Laseranwendungen gehören zweifellos Lasertrennverfahren, insbesondere die Laserisotopentrennung [6]. Im Gegensatz zu den klassischen Diffusions- oder Ultrazentrifugenverfahren werden bei der Laserisotopentrennung nicht die unterschiedlichen Massen, sondern kleinste spektrale Unterschiede im Absorptionsspektrum der Isotopen benutzt, um selektiv in eine isolierte Absorptionsbande des anzureichernden Isotops einzustrahlen. Der abgestimmte Laser wählt so aus dem Isotopengemisch das gewünschte Isotop aus, welches anschliessend über einen photochemischen Weg direkt oder indirekt von den übrigen Molekü-

len getrennt werden kann (Abb. 5). Die energiewirtschaftlich wichtige Uranisotopentrennung unter Verwendung von UV-Lasern oder kostengünstigen CO₂-Lasern in Verbindung mit flüchtigen Uranylkomplexen steht bei diesem Verfahren vorläufig noch im Mittelpunkt [7]. Nachdem in Laborversuchen eine solche Trennung bereits erfolgreich ausgeführt wurde, macht es den Anschein, dass mehr aus politischen als aus wirtschaftlichen Gründen die Anreicherung von ²³⁵Uran mittels Laser bis jetzt den erhofften technischen Stand noch nicht erreicht hat.

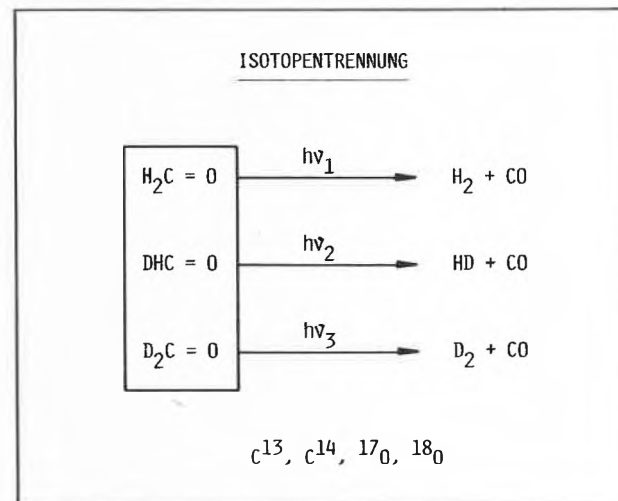


Abb. 5: Vereinfachtes Schema zur Laserisotopentrennung von Formaldehyd; die Isotopeneffekte für die unten angeführten schweren Atomkerne sind kleiner als die beim Wasserstoff jedoch ebenfalls für die Laserisotopentrennung nutzbar.

Die Laserverfahren zur Trennung von Substanzen oder Isotopenspezies beruhen auf der intermolekularen Selektivität der Laseranregung. In einem weiteren Schritt kann die spektrale Reinheit der Laserstrahlung über *intramolekulare* Selektivität dazu genutzt werden, innerhalb molekulspezifischer Grenzen die Ausbeute wie auch die Art und Reinheit der photochemischen Reaktionsprodukte zu steuern. Als Beispiel dient die Photolyse alizyklischer Ketone [8, 9], deren Umsatz und Produktverteilung eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge zeigt (Abb. 6). Ähnliche Abhängigkeiten sind für eine ganze Reihe von Molekülen gefunden worden, doch ist der dieser Eigenschaft zugrunde liegende Mechanismus noch Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten. Andererseits steht einer praktischen Nutzung dieser Ergebnisse (ausser den Kosten!) nichts im Wege, wie es z. B. für die laserphotochemische Produktion von Vitamin D im Labormassstab gezeigt wurde [10]. Selbst unter komplexen Reaktionsbedingungen ist eine Beeinflussung der Reaktionsprodukte noch möglich, wie die SiF₄-sensibilisierte IR-Photolyse von Norbornadien [11] zeigt. CO₂-Puls laserbestrahlung führt zu Azetylen und Cyclopentadien, die bei der Pyrolyse oder UV-Photolyse beobachtete Isomerisierung zur Cycloheptatrien bleibt aus. Ähnlich wie die Hochleistungs-IR-Laser die neuartige

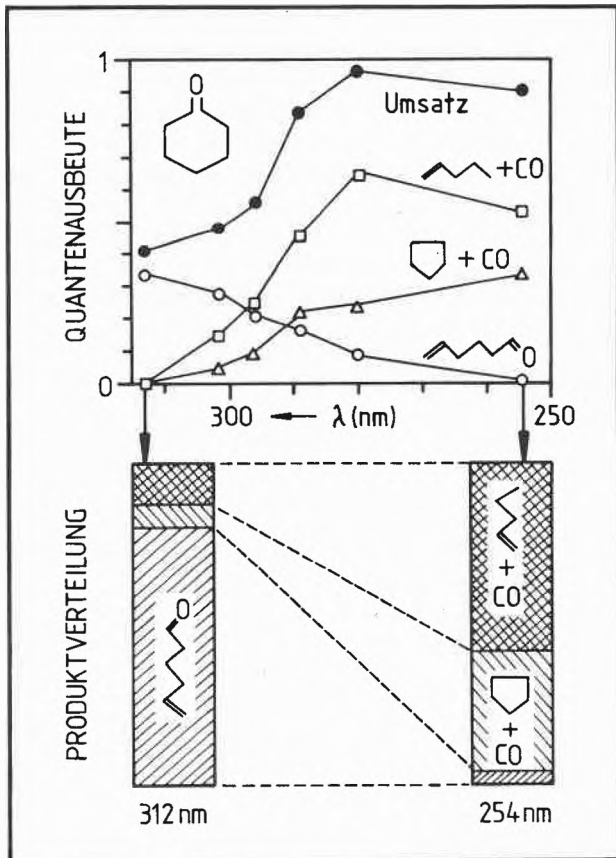


Abb. 6: Photochemischer Umsatz und Produktquantenausbeuten von Cyclohexanon in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge (Daten übernommen von [9]).

Photochemie im elektronischen Grundzustand erlauben, eröffnet die hohe Intensität der gepulsten UV-Laser zusätzliche Möglichkeiten gegenüber der konventionellen Photochemie, die sich durch die sequentielle oder simultane Absorption von zwei oder mehr Laserphotonen ergeben [12]. So können Übergangverbote, die die Einphotonenanregung begrenzen, umgangen und nicht direkt erreichbare, chemisch reaktive Zustände gepumpt werden. Auch Anregungsenergien im Vakuum-UV-Bereich sind jetzt ohne harte UV-Strahlung (< 180 nm) zugänglich über die Absorption von z. B. zwei weichen UV-Photonen und somit ohne grosse experimentelle Schwierigkeiten möglich. Beispielsweise führt ArF-Laserbestrahlung (193 nm) von CH_3I über einen Zweiphotonen-Zweielektronen-Anregungsprozess zum superangeregten CH_3I^{**} , das zu CH^* , H_2 und I fragmentiert [13]. Derartige Reaktionen erweitern die umfangreiche Palette für eine bequeme und gezielte Erzeugung freier Radikale in verschiedenen Anregungszuständen.

Laseranalytik: schnell, empfindlich und selektiv

Als Folge- oder Konkurrenzreaktion zur eben besprochenen UV-Superanregung tritt häufig Ionisation ein. Diese Multiphotonionisation ist besonders wirksam, wenn die Absorption über resonante Zustände erfolgt.

Unter solchen Umständen kann die Ionenausbeute 100% der bestrahlten Moleküle erreichen gegenüber etwa 1‰ bei der Elektronenstossionisation [14]. Die hohe Ionenausbeute der Resonanzmultiphotonionisation erlaubt sogar den Nachweis von einzelnen Atomen oder Ionen [15].

Abstimmbare UV-Laser als Ionenquellen erweitern die Massenspektrometrie um eine weitere Dimension. Die Moleküle können nun nicht nur auf Grund ihrer Masse, wie bisher, sondern auch anhand ihres Absorptionsspektrums identifiziert oder selektioniert werden. (Abb. 7).

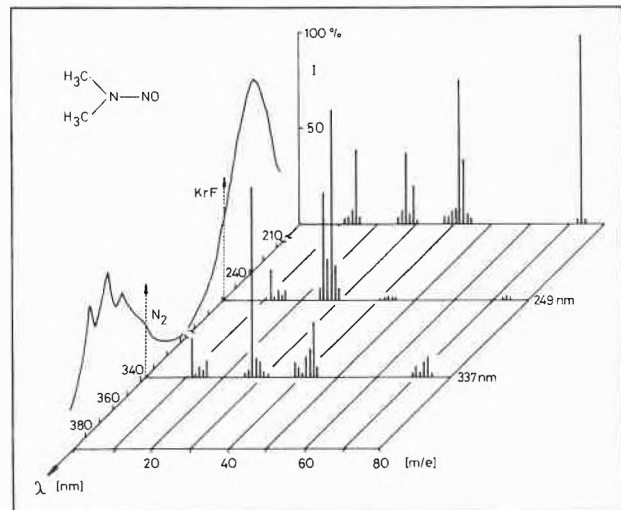


Abb. 7: Bestimmung von Dimethylnitrosaminspuren mit einem Computer-kontrollierten Massenspektrometer. Das Ionenfragmentenmuster nach konventioneller Elektronenstossionisation (oberste waagrechte Linie) wird dem nach Zweiphotonenionisation (249 nm) und dem der Dreiphotonenionisation (337 nm) gegenübergestellt (F. Mandel und J. R. Huber, unveröffentlichte Ergebnisse).

Diese bereits 1972 von *Ambartzumyan* und *Letokhov* [16] vorgeschlagene Methode eignet sich vor allem zur Unterscheidung von Isomeren und zur Analyse von Gemischen. Zusätzliche Flexibilität erhält diese Methode durch die Abhängigkeit des Ionenfragmentierungsmusters von der Laserwellenlänge und der Laserintensität. Dabei erfolgt «sanfte» Ionisierung fast ohne Fragmentierung bei niedriger Laserintensität oder geeigneter Wellenlänge und erlaubt damit eine bequeme Substanzidentifizierung anhand der Masse des Muttermoleküls [17]. Im Gegensatz dazu erreicht man beinahe vollständige Atomisierung, wenn hohe Strahlintensitäten verwendet werden [18].

Weitere Vorteile bietet die gute Kollimation des Laserstrahles, welche die Probennahme auf räumlich eng begrenzte Bereiche (μm) konzentrieren kann und eine nahezu punktweise Untersuchung von heterogenen Oberflächen und inhomogenen Gasphasen z. B. chemischen Reaktionszonen zulässt. Bei der Anwendung von Pulslasern sind auch schnelle Veränderungen der Probe, wie Produktentstehung oder Substanzabbau, einer quantitativen und qualitativen Analyse zugänglich.

Wie soeben dargelegt, ist der Laser neben seinem Einsatz in der synthetischen Photochemie vor allem in der chemischen Analytik ein wichtiges Werkzeug geworden. Neue, leistungsfähige Methoden mit bisher unerreichten Qualitäten sind in der Erprobung oder liefern bereits wertvolle Resultate wie die Fernanalyse im Zusammenhang mit der Atmosphärenchemie [19]. Hier ergibt die «Probennahme» mit Lasern vom Erdboden aus dreidimensionale Konzentrationsprofile ausgewählter Atmosphärenbestandteile über viele Kilometer Reichweite und aufgrund der kurzen Messzeiten auch ihre zeitlichen Veränderungen. Der Einfluss von Luftströmungen oder tageszeitbedingten photochemischen Veränderungen werden damit qualitativ und quantitativ erfassbar. Das Messprinzip ist in Abb.8 schematisch dargestellt. Ein Laserlichtpuls

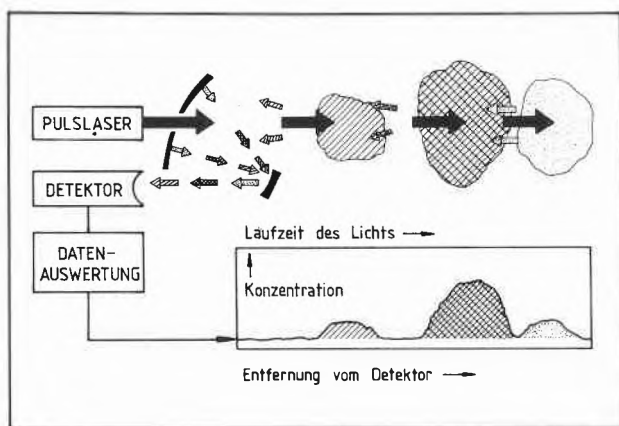


Abb.8: Schema der Fernanalyse von Luftbestandteilen mit gepulsten Lasern. Mit dieser Methode kann z. B. die in 90 km Höhe vorhandene Na-Atomschicht anhand ihrer Fluoreszenz nach Farbstofflaseranregung vom Erdboden aus jetzt sogar tagsüber vermessen werden. In Erdbodennähe stört die starke Fluoreszenzlöschung in der dichten Atmosphäre. Staub, Nebel oder andere Partikel in der jeweiligen Luftschicht streuen einen Teil des Laserlichts zurück zum Detektor und die Abschwächung des Lasermessstrahles durch Absorption des gesuchten Luftbestandteiles (z. B. NO, HF, Kohlenwasserstoffe) wird relativ zu einer Referenzlaserwellenlänge ohne Absorption gemessen.

erreicht nacheinander verschiedene Luftschichten. Diese reflektieren einen Teil des Laserlichts oder senden nach der Laseranregung selbst Licht aus, das je nach der Entfernung Luftschicht-Detektor früher oder später registriert wird. Der Zeitpunkt und die Intensität des aufgefangenen Signals ergeben nach der Datenauswertung ein eindimensionales Konzentrationsprofil entlang des ausgesandten Laserstrahls. Durch Schwenken der Analyseeinheit kann ein dreidimensionales Profil aufgebaut werden. Messungen in Erdbodennähe dienen der Luftüberwachung in Grossstädten oder bei Grossindustrieanlagen wie Erdölraffinerien. Je nach Fragestellung können dadurch Umweltschutz, Betriebssicherheit oder die Optimierung einer Produktionsanlage angesprochen werden.

Wirtschaftliche Gesichtspunkte, als auch Fragen der

Primärenergienutzung und Umweltbelastung drängen auf eine verfeinerte Analyse von Verbrennungsprozessen. Die Zusammensetzung von Verbrennungsprodukten allein gibt noch keine schlüssige Auskunft über die Zwischenstufen der Verbrennung, deren wesentlicher Bestandteil die Reaktion von atomarem Sauerstoff mit Kohlenwasserstoffen darstellt. Das bei diesen Reaktionen gebildete CO kann mit einem CO-Laser zeitlich aufgelöst und getrennt nach Energiezuständen von CO beobachtet werden [20]. Das Prinzip des Verfahrens ist in Abb.9 veranschaulicht. Laser 1 setzt die chemische Reaktion in Gang, z. B. durch die Erzeugung von Sauerstoffatomen. Laser 2 ist im vorliegenden Fall ein abstimmbarer CO-Laser, mit dem die Besetzung der einzelnen Rotations-Schwingungszustände des gebildeten CO mit Hilfe der Absorption abgefragt wird. Die Produktentstehung, die interne Produktenergieverteilung sowie die Energiedissipation einschliesslich des Temperaturausgleichs mit der Umgebung können so zeitlich verfolgt werden. Als beispielhaftes Ergebnis dieser Analysen wurde anhand der Energieverteilung im frisch entstandenen CO-Molekül gezeigt, dass die Reaktion $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{O}$ über $\text{H}_3\text{CCH}=\text{C}=\text{O}$ als Zwischenstufe abläuft, die des Isomeren $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ dagegen über Cyclopropanon [21].

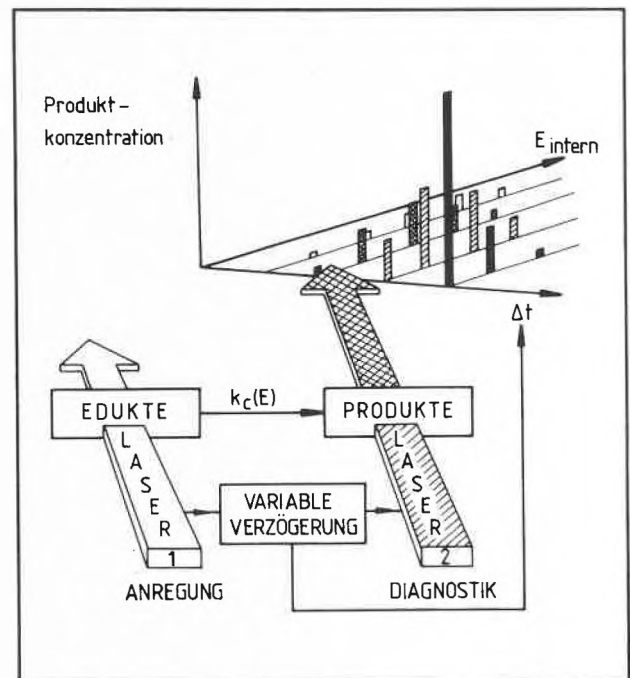


Abb.9: Zustandsselektive Anregung des Eduktes und zustandsselektive, zeitaufgelöste Diagnostik von chemischen Reaktionsprodukten mit Hilfe von Lasern.

Nur dank der hohen CO-Konzentration war bei diesen Reaktionen die Diagnostik mit einem CO-Dauerstrichlaser in Absorption möglich. Für grosse Messempfindlichkeit kann die absorbierende Analysenprobe innerhalb des Laseroszillators in den Strahlengang eingeführt

werden (intra cavity), jedoch ist die resultierende Laserstrahlabschwächung dann nicht mehr auf eine einfach überschaubare Weise mit der gesuchten Substanzkonzentration verknüpft. In vielen anderen Fällen hat sich die laserinduzierte Fluoreszenz, kurz LIF genannt, bewährt. Die hohe Intensität eines PulsLasers in Position 2, zusammen mit der hohen Empfindlichkeit der Emissionsspektroskopie, macht LIF zu einer sehr wirkungsvollen Analysenmethode. Häufig jedoch emittieren die Reaktionsprodukte bereits ohne Anregung durch den Laser 2, vor allem im Bereich der IR-Strahlung. Instrukтив dazu ist das Beispiel der Emission von HCl, das bei der Reaktion von Cl-Radikalen mit HBr, CH₃SH oder H₂ entsteht. Das Emissionsverhalten gibt Auskunft über die Kinetik der komplexen Kettenreaktionen, die in den Systemen Cl₂ + RH (R = Br, CH₃S, H) nach der PulsLasersphotolyse von Cl₂ ablaufen [22].

Mitunter ist es auch nützlich, mit Laser 2 das Verschwinden eines Eduktes zu verfolgen. Für den sichtbaren und UV-Wellenlängenbereich stehen für die LIF die sehr fein abstimmbaren Farbstofflaser zur Verfügung. Im IR-Bereich gibt es leistungsfähige, aber nur linienweise abstimmbare Laser (CO-, CO₂-, HF- oder DF-Laser), die auf zufällige Resonanzen mit der Probesubstanz angewiesen sind. Andererseits eröffnen die zwar leistungsschwächeren, aber kontinuierlich abstimmbaren Diodenlaser neue Möglichkeiten in der IR-Spektroskopie [23]. Ihre geringe Frequenzbandbreite löst die tatsächlichen Linienbreiten auf und lässt die spektrale Unterscheidung von Isomeren oder Isotopenspezies in einem Gemisch zu. Diesem Umstand verdankt die Diodenlaserspektroskopie ihre grossen Signalintensitäten und damit ihre hohe Messempfindlichkeit. Die Signale der meisten konventionellen IR-Spektrometer entsprechen, in Anbetracht ihrer relativ grossen Bandbreite, einer Mittelung oft über mehrere Linien und Absorptionslücken, während bei hoher spektraler Auflösung die einzelnen, intensiven Absorptionslinien ausgemessen werden. Auf diese Weise bringen Diodenlaser die Vorteile der Matrixspektroskopie mit ihren sehr schmalen Absorptionsbanden erst voll zur Geltung. In diesem Zusammenhang sei besonders hervorgehoben, dass die IR-Matrixspektroskopie nicht nur eine äusserst wirksame, sondern auch eine praktische Nachweis- und Strukturaufklärungsmethode darstellt, eine Tatsache, die von vielen Praktikern noch nicht erkannt wurde. Schliesslich kann die gute Kollimation des Diodenlaserstrahles für Messungen über lange optische Weglängen genutzt werden oder aber zur Analyse von Mikroproben.

Photochemie in 10⁻¹² cm³

Laserinduzierte heterogene Reaktionen versetzen uns in die Welt der «Mikrophotochemie». Kristalle in μm-Grösse aus Fällungsreaktionen von CsH («Laserschnee»), NaH oder TiC aus der Gasphase [24] mögen vorerst noch von rein akademischer Bedeutung sein. Für die laserphotolytische Bearbeitung von Mikrobauteilen

existiert jedoch schon heute ein reges Interesse. Im Versuchslabor werden bereits mit einem frequenzverdoppelten Argonionenlaser metallorganische Verbindungen an der Oberfläche eines Substrats zersetzt und Metallfilme von 1 μm Breite erzeugt [25] (Abb. 10).

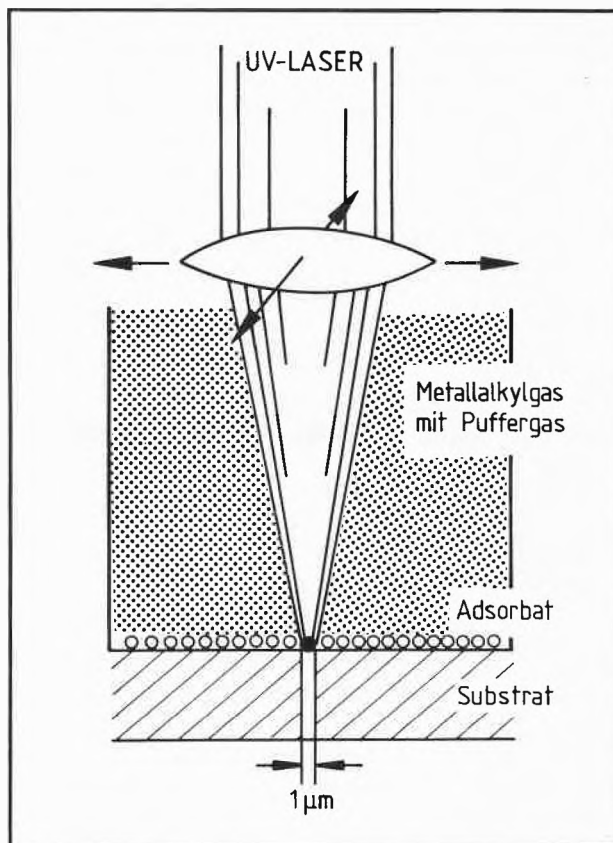


Abb. 10: Laserphotolytisches «Schreiben» von Metallspuren im Mikromassstab (1 μm Breite, Depositionsgeschwindigkeit 1000 Å/s) mit z. B. Cd(CH₃)₂ oder Al(CH₃)₃ als Gasphase und Adsorbat.

Genau besehen handelt es sich bei diesem Prozess um eine kombinierte Reaktion, homogen in der Gasphase und heterogen in dem adsorbierten Oberflächenfilm. Die Photolyse auf der Oberfläche sorgt für die notwendigen Kristallkeime während in der Gasphase das Material für das Kristallwachstum entsteht, z. B. durch $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Cd} + \text{gasförmige Produkte}$. Gezielte Substanzmischungen in der Gasphase führen zu entsprechend dotierten Metallfilmen [25]. Bei der Photolyse von Chlor auf einer Siliziumoberfläche wird dieses «Schreiben» durch Ätzen erreicht, wobei sich flüchtiges SiCl₄ bildet und eine wenige μm breite Spur hinterlässt [25]. Auch organisch photochemische Reaktionen zur Herstellung von Hologrammen und Datenspeichern mit Lasern, die zu lokalen Veränderungen der optischen Eigenschaften von Kunststoff-Folien führen (Blasenbildung oder Beeinflussung des Vernetzungsgrades) sind in Entwicklung. Mikroskopisch ist aber nicht nur die Breitenausdehnung

der laserchemischen Reaktionen, sondern auch ihre teilweise steuerbare Eindringtiefe. Mit gepulsten UV-Lasern ist es gelungen, Metalloberflächen kurzzeitig zu schmelzen und dadurch zu verglasen [26]. Auf dieselbe Weise kann Silizium in einer Atmosphäre von BCl_3 behandelt und eine Dotierung mit B-Atomen aus dem gleichzeitig photolytierten BCl_3 erzielt werden [26]. Zusammenfassend betrachtet, geben uns die laserinduzierten mikrochemischen Reaktionen vor allem in Verbindung mit einer rechnergesteuerten Strahlführung hinreichend Anlass, über neuartige Reparatur- und Fertigungstechniken nachzudenken.

III. Laseranwendungen in der Grundlagenforschung

Verfeinerte Informationen zum Molekülverhalten

Laser bringen Energie in sehr spezieller Weise auf Atome oder Moleküle. Wie in den oben erwähnten Beispielen kann dies dazu benutzt werden, Substanzen zu synthetisieren, quantitativ und schnell Stoffe zu diagnostizieren, Moleküle zu trennen oder extrem lokalisierte Reaktionen auszulösen. Die hohe Selektivität der Laserstrahlung bezüglich Energie, Raum und Zeit ermöglicht es dem in der Grundlagenforschung tätigen Chemiker, sich mit Problemen auseinanderzusetzen, die bis vor kurzem einer experimentellen Untersuchung nicht zugänglich waren. Die Laserspektroskopie, insbesondere in Verbindung mit der Molekülstrahltechnik, überrascht mit zunehmend detaillierteren Daten über die Feinstruktur im Aufbau der Materie. Zeitaufgelöste spektroskopische Methoden mit ultrakurzen Laserpulsen geben Einblick in die interne Moleküldynamik d. h. die Umverteilung der Anregungsenergie, die Energieabgabe und die chemische Umwandlung angeregter Moleküle, im günstigen Fall, bis in den Pikosekundenbereich. Mit der spektroskopischen Identifizierung aktivierter Molekülzustände, ihrer kontrollierten Präparation und der Bestimmung ihrer zeitlichen Entwicklung sind die Voraussetzungen gegeben, um sich mit einem der grundlegenden Probleme der Chemie, der Erfassung des mikroskopischen Verlaufs einer chemischen Reaktion, vertieft auseinanderzusetzen.

Während detaillierte Untersuchungen zum photolytischen Zerfall von einigen dreiatomigen Molekülen wie $\text{NO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{NO} + \text{O}$ schon weit fortgeschritten sind [27], erlauben die Resultate an polyatomaren Molekülen noch keine weitgehenden Schlüsse. Als illustratives Beispiel dazu mag die photochemische Umwandlung von Formaldehyd dienen. Dieses Molekül ist von der Energieaufnahme (selektive Anregung einzelner Rotationszustände) über die Energieumverteilung (zeitaufgelöste Fluoreszenz) bis zur Fragmentierung zu CO und H_2 oder $\text{H} + \text{HCO}$ detaillierten experimentellen Untersuchungen zugänglich. Die Fülle der vorhandenen spektroskopischen Daten ermöglicht zudem, relativ zuverlässige theoretische Betrachtungen wie die Berechnung von Zerfallsraten anzustellen. Dennoch ist es bis heute noch nicht gelungen, den mikroskopischen Zerfallsmechanis-

mus dieses kleinen Moleküls aufzuklären [28]. Prinzipielle Probleme bestehen derzeit noch in der Diagnostik z. B. über spektroskopische Methoden, hochangeregte, reaktive Schwingungszustände polyatomarer Moleküle bezüglich des Schwingungsenergieinhaltes und dessen Verteilung auf die einzelnen Schwingungsfreiheitsgrade zu messen. Dieser Mangel wiegt schwer, nachdem nicht nur die Gesamtenergie eines Moleküls, sondern auch deren Verteilung auf die Molekülfreiheitsgrade reaktionsbestimmend sein kann. *Polanyi* hat diesen Sachverhalt sehr instruktiv an einer einfachen bimolekularen und endothermen Reaktion demonstriert, bei der die Schwingungsenergie um mehrere Zehnerpotenzen effizienter ist als die translatorische Energie [29].

Laser statt Bunsenbrenner

Mit einem leistungsstarken IR-Laser kann eine schwingungsspezifische Anregung erreicht werden und nachdem die Energieübertragung von Schwingungen auf die rotatorischen- und translatorischen Freiheitsgrade relativ langsam verläuft, die Dissoziation aus einer nicht-thermischen Energieverteilung heraus erfolgen [4]. Die Schwingungstemperatur des reagierenden Moleküls ist dabei extrem hoch (einige tausend Grad Kelvin) während die rotatorischen und translatorischen Freiheitsgrade noch kalt sind. Bei dieser nicht-thermischen IR-Photochemie bleibt die Anregungsenergie bis zur Reaktion auf einer Art von Freiheitsgraden, den Schwingungsfreiheitsgraden, lokalisiert. Die Frage nach weitergehender Selektivität – die anfänglich auf eine Schwingung gebrachte Energie soll dort lokalisiert bleiben – ist für Chemiker besonders attraktiv: Da eine Schwingung oft mit einer bestimmten Bindung des Moleküls assoziiert ist, würde eine schwingungsspezifische Anregung mit anschließender Dissoziation zum Bruch einer bestimmten Bindung führen. Ob eine solche modenspezifische Chemie erreicht werden kann, ist beim gegenwärtigen Kenntnisstand eine offene Frage. Für ein grosses Molekül scheint es aber möglich, dass die molekulare Struktur eine uneingeschränkte Energieumverteilung über das ganze Molekül vorgängig des chemischen Zerfalls zumindest erschwert. Bei einem längeren Kettenmolekül wäre es deshalb denkbar, dass an einem Molekülende eine Bindung lokal angeregt und zur Dissoziation gebracht wird, bevor die Energie statistisch aufs ganze Molekül verteilt wird.

Die gezielte Laseranregung zur chemischen Reaktion aus nichtthermischen Molekülzuständen versagt jedoch, wenn der laserpräparierte Zustand allzu schnell zerstört wird, was im allgemeinen in Flüssigkeiten der Fall ist. Die mikroskopische Beschreibung flüssiger Phasen und erst recht von (chemischen) Reaktionen in Flüssigkeiten sind noch weitgehend rudimentär. Erste Lichtblicke haben kürzlich ultrakurze Laserpulse im Pikosekundenbereich geschaffen, mit deren Hilfe die Relaxation von Schwingungsenergie gemessen werden konnte. Für selektiv angeregte CH-Streckschwingungen in Molekülen wie

CHCl_3 , $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, CH_3COCH_3 etc. beträgt die Relaxationszeit, d. h. die Umverteilung der Anregungsenergie auf andere Schwingungsfreiheitsgrade, 1–100 ps. [30]. Die selektive Laseranregung zur chemischen Reaktion aus einem *wohldefinierten* Anfangszustand kann besonders bei grossen Molekülen durch überlappende Absorptionsbanden behindert sein. Hier erweist sich die moderne Molekülstrahltechnik als hilfreich, die in letzter Zeit auch auf chemische Systeme bis zur Grösse von Tetracen, Ovalen [31] oder Phthalocyanin [32] Anwendung findet, indem die schwerflüchtige Substanz durch ein inertes Trägergas in einen Überschallstrahl mitgerissen wird («seeded beam»). Die beträchtlichen Abkühlungen bei der adiabatischen Expansion des Molekülstrahls ins Hochvakuum führen zu Translations- und Rotationstemperaturen von weniger als 10°K sowie Schwingungstemperaturen in der Grössenordnung von 50°K . Praktisch alle Moleküle befinden sich dann im Schwingungs- und Rotationsgrundzustand und keine Überlagerung von Absorptionsbanden stört die gezielte Laserpräparation, die durch die vollständige Besetzung des Grundzustandes zudem sehr effektiv wird. Mit dieser Methode stehen grosse Moleküle unter isolierten, stossfreien Bedingungen in der Gasphase für detaillierte Untersuchungen zur Verfügung. Die wesentlichen Fortschritte mit (gepulsten) Überschallstrahlen werden durch die hochempfindliche Laserdiagnostik sowie die Detektion von Photonen und Ionen im Zählverfahren ergänzt.

Mit dem Laser auf ungewohnten Wegen

Ein nicht unbedeutender Beitrag zum Verständnis des Reaktionsverhaltens stabiler Moleküle kann auch auf indirektem Wege, über die Untersuchung der Bindungsverhältnisse chemisch ungewöhnlicher Systeme wie Van-der-Waals-Moleküle, Metallatomcluster, Stosskomplexe oder auf Oberflächen adsorbierte Moleküle, gewonnen werden. Wiederum mit Hilfe des Lasers können dabei die extremen «Bindungsverhältnisse» dieser Systeme sehr detailliert studiert werden. Die aus diesen Grenzbereichen der chemischen Bindung gewonnenen Informationen ermöglichen eine kritische Überprüfung unserer bisherigen Modellvorstellungen.

Van-der-Waals-Moleküle sind durch kleine Bindungsenergien (0.1–6 kJ/Mol), einen flachen Potentialkurvenverlauf und damit starke Anharmonizitäten sowie grosse Amplituden der Molekülschwingungen gekennzeichnet. Sie sind mit diesen Eigenschaften hoch schwingungsangeregten Molekülen in der Nähe ihrer Dissoziationsgrenze sehr ähnlich, jedoch einer spektroskopischen Analyse besser zugänglich, insbesondere wenn sie in Überschallmolekülstrahlen bei tiefer Temperatur erzeugt werden. Zweiatomige Van-der-Waals-Moleküle (NaAr , XeF oder XeCl) sind bereits recht gut untersucht [33] und die Edalgashalogenide haben in Form ihrer Exciplexe bereits die UV-Lasertechnologie um die leistungsstarken «Excimerlaser» bereichert. In letzter Zeit

wurden auch Van-der-Waals-Systeme mit grossen Molekülen wie Tetracen und Ovalen beobachtet [31] und es besteht nun die Möglichkeit, Dissoziationsprozesse unter ganz verschiedenen Ausgangsbedingungen zu studieren. Verglichen mit einem stabilen hoch schwingungsangeregten Molekül nahe der Dissoziationsgrenze sind aber die Möglichkeiten der Schwingungsenergieverteilung im kalten Van-der-Waals-Molekül sehr viel kleiner und damit eher überschaubar.

Analog zur Darstellung von Van-der-Waals-Molekülen können in Atomstrahlen Metallatomcluster erzeugt werden [34] oder auch Metallkomplexe, wenn man von Gemischen mit geeigneten Liganden wie CO und NH_3 ausgeht. Durch das Studium der speziellen Eigenschaften der Metall-Metall-Bindung einschliesslich verschiedener Typen von Dreizentrenbindungen oder höheren Ordnungsstrukturen gelingt vielleicht eine einheitliche Beschreibung der chemischen Bindung in Metallverbindungen, angefangen von zweiatomigen Metallmolekülen in der Gasphase bis hin zum Festkörper. Besondere Aufmerksamkeit verdient hier der Übergang vom polyatomaren Atomcluster zum Kristall (Kristallkeimbildung) wie auch vom Cluster zur Flüssigkeit.

Eine für chemische Reaktionen relevante, bisher jedoch experimentell wenig untersuchte Spezies ist der *Stosskomplex*, der den Übergangszustand für viele bimolekulare Reaktionen darstellt. Seine üblicherweise sehr kurzen Lebenszeiten und damit geringen stationären Konzentrationen stellen experimentell hohe Anforderungen. Erst kürzlich wurde eine solche Spezies bei der Reaktion $\text{F} + \text{Na}_2 \rightarrow \text{NaF} + \text{Na}^*$ über eine zusätzliche Chemilumineszenz entdeckt, die rund sechs Grössenordnungen schwächer ist als die bekannte Emission des elektronisch angeregten Na-Atoms. Dieses neu entdeckte Leuchten wurde dem Stosskomplex FNa_2 zugeschrieben [35]. Ein indirekter Nachweis vorhandener Stosskomplexe gelang mit einem F_2 -Laser (158 nm) indem transiente Xe_2 -Moleküle elektronisch angeregt, als Xe_2^* -Excimere stabilisiert und anhand der bekannten Emission identifiziert wurden [36]. Wenn also Stosskomplexe spektroskopisch zugänglich geworden sind und über optische Anregung zu (chemischen) Reaktionen stimuliert werden können, dann besteht hier möglicherweise eine neue Anwendung für Laser. Diese unterscheidet sich prinzipiell von den bisher diskutierten Beispielen dadurch, dass im bestrahlten Komplex die potentiellen Reaktionspartner schon energiereich sind, der Laser im günstigsten Fall also nur einen kleinen Energiebeitrag zur Reaktionssteuerung liefern muss. Die im Stosskomplex vorhandene nicht-selektive Energie würde folglich durch einen subtilen Lasereingriff in die gewünschte Richtung kanalisiert werden. Vor allem besteht Hoffnung, die Selektivität der Laseranregung in Flüssigkeiten ausnutzen zu können. Während normalerweise die häufigen Stösse in einer Lösung den selektiv laserpräparierten Anfangszustand schnell abbauen, helfen hier die sonst störenden Stösse bei der gezielten Präparation.

Die Entwicklung geht weiter

In dem für Photochemiker wichtigen UV-Wellenlängenbereich standen bis in die Mitte der siebziger Jahre lediglich der N₂-Laser, frequenzvervielfachte Linien des Rubin- und des Neodymlasers sowie abstimmbare Farbstofflaser mit Pulsenergien im mJ-Bereich und mW-Durchschnittsleistungen zur Verfügung. Kommerzielle UV-Pulslaser liefern heute je nach Bedarf rund 1 J Pulsenergie, 10⁸ Watt Spitzenleistung, 1 ps Pulslänge oder 10 W durchschnittliche Dauerleistung*. In etwa derselben Zeit hat die Fabrikation von Lasern und Laserzubehör einen beachtlichen Industriezweig von grosser Dynamik entstehen lassen [37]. Er umfasst die Laserentwicklung und -produktion sowie die Herstellung von neuen Lasermaterialien mit teils extremen Anforderungen an ihre Korrosionsfestigkeit bei gleichzeitiger Strahlungshöchstbelastung. Hinzu kommen neue Instrumente und Werkstoffe für die Laserdiagnostik (z. B. Zeitmessungen im ps-Bereich) und Laserlichtmodifikation wie Polarisation, Frequenzvervielfachung und Frequenzmischung. Zweifellos ist hier eine neue Technologie im Entstehen, eine Technologie der ein sehr breites Wirkungsfeld offen steht. Dass auch die Chemie zu diesem Wirkungsfeld gehören wird, ist schon heute kaum mehr zu bezweifeln!

* Ankündigungen zufolge kommt demnächst eine neue, leistungsfähige Ausführung des Kupferdampflasers auf den Markt. Dieser gepulste Gaslaser weist eine hohe Lichtausbeute auf (~ 5% der elektrischen Energie) und liefert aufgrund seiner hohen Repetitionsrate von 4–6 kHz bei einer Pulsdauer von 30 ns bis zu 70 W durchschnittliche Leistung. Der Laser emittiert bei 510 und 578 nm und in Verbindung mit einem Farbstofflaser (z. B. mit Rhodamin 6G) und einem Frequenzverdoppler (z. B. KDP-Kristall) kann damit der für Photochemiker wichtige Bereich von 270–350 nm mit grossen, kontinuierlich abstimmbaren Lichtleistungen hoher spektraler Reinheit abgedeckt werden.

Dankadresse

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung ihrer Forschungsvorhaben im Rahmen der Laserchemie und -analytik. Herrn Dr. U. Brühlmann sei für seine wertvollen Hinweise bei der Abfassung des Manuskripts und Frl. M. Hofmann für die Anfertigung der Zeichnungen gedankt.

Literaturübersicht

- 1 J. J. Ewing in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, Vol. II, edit. by C. B. Moore (Academic Press, New York, San Francisco, London 1977);
C. K. Rhodes (Ed.): *Excimer Lasers*, Topics in Appl. Phys., Vol. 30 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1979);
M. H. R. Hutchinson, *Appl. Phys.* 21, 95 (1980).
- 2 C. B. Moore (Ed.): *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, Vol. I, II, and III (Academic Press, New York, San Francisco, London 1974, 1977, and 1977);
S. Kimel and S. Speiser: *Chem. Rev.* 77, 437 (1977);
A. Ben-Schaul, Y. Haas, K. L. Kompa, and R. D. Levine: *Lasers and Chemical Change*, Springer Series in Chemical Physics, Vol. 10 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1981);
J. Jortner, R. D. Levine, and S. A. Rice (Eds.): *Photoselective Chemistry*, Part 1 and Part 2, Wiley-Interscience Series on Advances in Chemical Physics, Vol. 47 (John Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto 1981);
J. I. Steinfeld (Ed.): *Laser-Induced Chemical Processes* (Plenum Press, New York, London 1981).
- 3 G. I. Abdushelishvili et al.: *Pis'ma Zh. Techn. Fis.* (Russian) 5, 849 (1979); vgl. auch V. S. Letokhov: *Physics Today* 33, 34 (1980).
- 4 R. V. Ambartsumian and V. S. Letokhov in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, Vol. III, edit. by C. B. Moore (Academic Press, New York, San Francisco, London 1977) p. 167;
D. M. Golden, M. J. Rossi, A. C. Baldwin, and J. R. Barker: *Acc. Chem. Res.* 14, 56 (1981);
M. Quack: *Chimia* 35, 463 (1981)
- 5 J. Wolfrum: Max-Planck-Institut für Strömungsforschung (Göttingen), private Mitteilung.
- 6 V. S. Letokhov and C. B. Moore: *Sov. J. Quant. Elektron.* 6, 259 (1976) sowie in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, Vol. III, edit. by C. B. Moore (Academic Press, New York, San Francisco, London 1977) p. 1;
U. Boesl, H. J. Neusser, and E. W. Schlag in *Laser-Induced Processes in Molecules*, Springer Series in Chemical Physics, Vol. 6, edit. by K. L. Kompa and S. D. Smith (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1979) p. 260;
J. B. Marling, I. P. Herman, and S. J. Thomas: *J. Chem. Phys.* 72, 5603 (1980);
J. A. Horsley, D. M. Cox, R. B. Hall, A. Kaldor, E. T. Mass Jr., E. B. Priestley, and G. M. Kramer: *J. Chem. Phys.* 73, 3660 (1980).
- 7 D. M. Cox, R. B. Hall, J. A. Horsley, G. M. Kramer, P. Rabinovitz, and A. Kaldor: *Science* 205, 390 (1979);
S. S. Miller, D. D. DeFord, T. J. Marks, and E. Weitz: *J. Amer. Chem. Soc.* 101, 1036 (1979).
- 8 E. Hamer and J. R. Huber: *Chem. Phys.* 35, 387 (1978);
E. K. C. Lee and R. S. Lewis: *Adv. Photochem.* 12, 1 (1980).
- 9 A. A. Scala and D. G. Ballan: *J. Phys. Chem.* 76, 615 (1972);
R. G. Shortridge and E. K. C. Lee: *J. Phys. Chem.* 77, 1936 (1973).
- 10 V. Malatesta, C. Willis, and P. A. Hackett: *J. Amer. Chem. Soc.* 103, 6781 (1981).
- 11 D. Garcia and P. Keehn: *J. Amer. Chem. Soc.* 100, 6111 (1978).
- 12 R. J. Donovan in *Gas Kinetics and Energy Transfer*, Vol. 4, Specialist Periodical Report (The Royal Society of Chemistry, London 1981) p. 117.
- 13 C. Fotakis, M. Martin, K. P. Lawley, and R. J. Donovan: *Chem. Phys. Letters* 67, 1 (1979).
- 14 P. M. Johnson: *Acc. Chem. Res.* 13, 20 (1980);
V. S. Antonov and V. S. Letokhov: *Appl. Phys.* 24, 89 (1981).
- 15 G. S. Hurst, M. H. Nayfeh, and J. P. Young: *Appl. Phys. Lett.* 30, 229 (1977);
G. S. Hurst, M. G. Payne, S. D. Kramer, and C. H. Chen: *Physics Today* 33, 24 (1980);
W. Neuhauser, M. Hohenstatt, and P. E. Toschek in *Laser Spectroscopy IV*, Springer Series in Optical Sciences, edit. by H. Walther and K. W. Rothe (Springer, Berlin 1979) p. 73;
C. L. Pan, J. V. Prodan, W. M. Fairbank Jr., and C. Y. She: *Opt. Letters* 5, 459 (1980);
V. S. Antonov, V. S. Letokhov, and A. N. Shibanov: *Opt. Commun.* 38, 182 (1981).
- 16 R. V. Ambartsumian and V. S. Letokhov: *Appl. Opt.* 11, 354 (1972).
- 17 D. M. Lubman, R. Naaman, and R. N. Zare: *J. Chem. Phys.* 72, 3034 (1980);
U. Boesl, H. J. Neusser, and E. W. Schlag: *Chem. Phys.* 55, 193 (1981).
- 18 J. P. Reilly and K. L. Kompa: *J. Chem. Phys.* 73, 5468 (1980).

- 19 *K. W. Rothe* and *H. Walther* in *Tunable Lasers and Applications*, edit. by *A. Mooradian*, *T. Jaeger*, and *P. Stokseth*: Springer Series in Optical Sciences, Vol. 3 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1976);
H. Walther in *Festkörperprobleme (Advances in Solid State Physics)* Vol. XX, p. 327, *J. Treusch* (Ed.), Vieweg, Braunschweig 1980.
- 20 *A. Baronavski*, *M. E. Umstead*, and *M. C. Lin* in *Photoselective Chemistry, Part 2*, edit. by *J. Jortner*, *R. D. Levine*, and *S. A. Rice*, Wiley Interscience Series in Chemical Physics, Vol. 47 (John Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto 1981) p. 116.
- 21 *M. C. Umstead*, *R. G. Shortridge*, and *M. C. Lin*: *Chem. Phys.* 20, 271 (1977).
- 22 *D. J. Nesbitt* and *S. R. Leone*: *J. Chem. Phys.* 75, 4949 (1981).
- 23 *M. Dubs* and *Hs. H. Günthard*: *Appl. Opt.* 17, 3593 (1978) and *Chem. Phys. Letters* 64, 105 (1979);
P. B. Davies, *W. Lewis-Bevan*, and *D. K. Russell*: *J. Chem. Phys.* 75, 5602 (1981).
- 24 *A. Tam*, *G. Mol*, and *W. Happer*: *Phys. Rev. Lett.* 35, 1630 (1975);
W. Happer: *Opt. Commun.* 18, 93 (1976);
T. Yabuzaki, *T. Sato* and *T. Ogawa*: *J. Chem. Phys.* 73, 2780 (1980);
S. D. Allen: *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.* 1980, 198 (Laser Appl. Mater. Process.) 49.
- 25 *T. F. Deutsch*, *D. J. Ehrlich*, and *R. M. Osgood Jr.*: *Appl. Phys. Lett.* 35, 175 (1979) and *ibid.* 36, 847 (1980);
D. J. Ehrlich, *R. M. Osgood Jr.*, and *T. F. Deutsch*: *Appl. Phys. Lett.* 36, 916 (1980).
- 26 *H. P. Weber* (Ed.): 18th Annual Report of the Laser Department of the Institute of Applied Physics, University of Bern, 1981.
- 27 *H. Zacharias*, *M. Geilhaupt*, *K. Meier*, and *K. H. Welge*: *J. Chem. Phys.* 74, 218 (1981).
- 28 *W. M. Gelbart*, *M. L. Elert*, and *D. F. Heller*: *Chem. Rev.* 80, 403 (1980);
J. C. Weisshaar and *C. B. Moore*: *J. Chem. Phys.* 72, 5415 (1980) und dort zitierte Literatur.
- 29 *J. C. Polanyi* and *W. H. Wong*: *J. Chem. Phys.* 51, 1439 (1969).
- 30 *W. Kaiser* and *A. Laubereau* in *Laser-Induced Processes in Molecules*, edit. by *K. L. Kompa* and *S. D. Smith*, Springer Series in Chemical Physics, Vol. 6 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1979) p. 313;
A. Laubereau and *W. Kaiser* in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers, Vol. II*, edit. by *C. B. Moore* (Academic Press, New York, San Francisco, London 1977) p. 87.
- 31 *D. H. Levy* in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers, Vol. II*, edit. by *C. B. Moore* (Academic Press, New York, San Francisco, London 1977) p. 1;
R. B. Bernstein in *Advances in Laser Chemistry*, edit. by *A. H. Zewail*, Springer Series in Chemical Physics, Vol. 3 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1978) p. 384;
W. Klemperer: *ibid.* p. 398;
L. Wharton, *D. Auerbach*, *D. Levy*, and *R. Smalley*: *ibid.* p. 408;
D. H. Levy: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 31, 197 (1980);
A. Amirav, *U. Even*, and *J. Jortner*: *J. Chem. Phys.* 74, 3745 (1981); 75, 3770 (1981).
- 32 *P. S. H. Fitch*, *C. A. Hayman*, and *D. H. Levy*: *J. Chem. Phys.* 73, 1064 (1980).
- 33 *D. H. Levy* in *Photoselective Chemistry, Part 1*, edit. by *J. Jortner*, *R. D. Levine*, and *S. A. Rice*, Wiley Interscience Series on Advances in Chemical Physics, Vol. 47 (John Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto 1981) p. 323.
- 34 *A. Herrmann*, *E. Schumacher* and *L. Wöste*: *J. Chem. Phys.* 68, 2327 (1978); *A. Herrmann*, *S. Leutwyler*, *E. Schumacher*, and *L. Wöste*: *Helv. Chim. Acta* 61, 453 (1978) und dort zitierte Literatur.
- 35 *P. Arrowsmith*, *F. E. Bartoszek*, *S. H. P. Bly*, *T. Carrington Jr.*, *P. E. Charters*, and *J. C. Polanyi*: *J. Chem. Phys.* 73, 5895 (1980).
- 36 *H. P. Grieneisen*, *K. Hohla*, and *K. L. Kompa*: *Opt. Commun.* 37, 97 (1981).
- 37 vgl. z. B. die kommerzielle Fachzeitschrift «Laser Focus» (Advanced Technology Publications Inc.).

Corrigendum

In the article

M. Quack: «Photochemistry with Infrared Radiation» CHIMIA 35, 463–475 (1981) Table 2 on page 470 has been reproduced incorrectly. The correct table follows:

Table 2: Rate constants for IR-Photochemistry (near optimum frequency $\tilde{\nu}$)

Reaction	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	G		$\lg \left[\frac{k(\text{st})}{(I/\text{MW cm}^{-2}) \text{ s}^{-1}} \right]^a$		Ref.
		10^{-20} cm^2	E_T/cm^{-1}			
$\text{CF}_3\text{I} \rightarrow \text{CF}_3 + \text{I}$	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]
$\text{UO}_2(\text{HFACAC})_2 \cdot \text{THF}$ $\rightarrow (\text{elim. of THF})$	956	—	(12 000?)	ca. 7.2	(—)	[23]

a) The unit implies that for CF_3I at 100 MW cm^{-2} (typical) one has $k(\text{st}) = 1.6 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, for example.

b) Low estimate from Eq. (21).

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.

Synthese und spektroskopische Eigenschaften markierter 6-Propylfulvene *

Carlos Keller** und Markus Neuenschwander***

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

Prof. Dr. Hans Nitschmann zum 75. Geburtstag gewidmet

Abstract

In view of an MS-investigation of 6-alkylfulvenes a series of 6-¹³C- and D-labelled 6-propylfulvenes **1** have been synthesized. A typical ¹H-NMR-spectrum is discussed. The ¹³C-NMR-spectra of fulvenes **1-9** are assigned.

1. Einleitung

Durch die Entwicklung eines neuen einfachen Syntheseverfahrens sind in den letzten Jahren eine Reihe von 6-Alkylfulvenen zugänglich geworden [3,4]. Beim Vergleich der Massenspektren dieser Verbindungen mit entsprechend substituierten Alkylbenzolen (Abb. 1) zeigen sich auffallende Unterschiede [5].

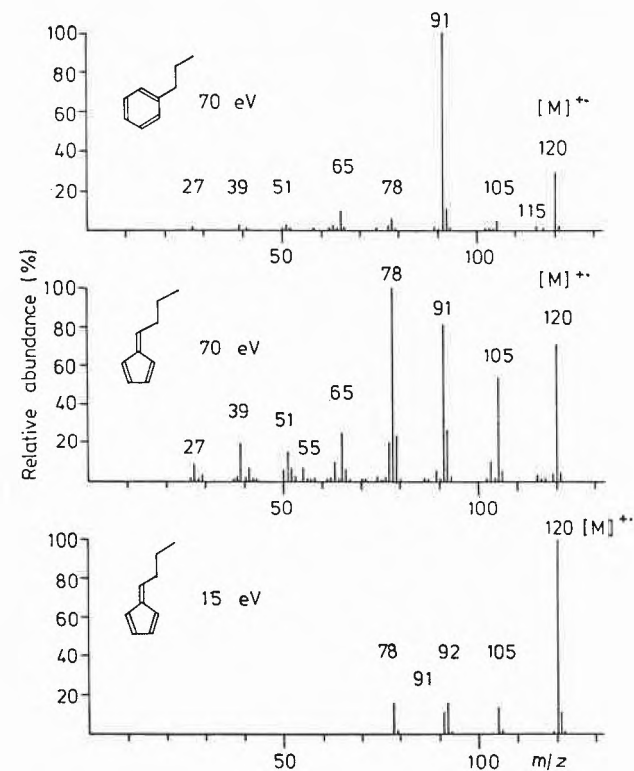


Abb. 1: Massenspektren von Propylbenzol (70 eV, oben) sowie von 6-Propylfulven (70 eV, Mitte, bzw. 15 eV, unten).

* Eingegangen am 11. Januar 1982.

Fulvene, Fulvalene, 38. Mitt., 37. Mitt. [1].

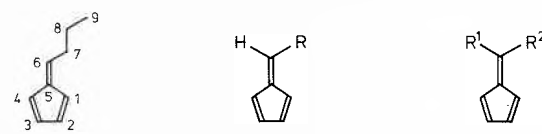
** Teil der Dissertation [2].

*** Korrespondenzautor

Nach Abb. 1 wird das Massenspektrum von 6-Propylbenzol durch vier wichtige Fragmentationen der Masse 78, 91, 92 und 105 charakterisiert, die aufgrund von DADI-Spektren [6] und metastabilen Spitzen durch Zerfall des Molekülions gebildet werden:

Allylsplattung von C₇-C₈ führt zu einem intensiven Ion der Masse 91, doch ist diese Fragmentierung bei 6-Alkylfulvenen weniger wichtig als bei Alkylbenzolen. Durch *β-Splattung* von C₇-C₈ mit H-Verschiebung wird das Ion der Masse 92 erzeugt. – Zwei weitere Zerfallsreaktionen des Molekülions erzeugen bei Alkylbenzolen Bruchstücke geringer Intensität, sind andererseits für 6-Alkylfulvene sehr wichtig: Nach der *Homoallylsplattung* von C₈-C₉ (*γ-Splattung*) entsteht das wichtige Ion der Masse 105. – Die überraschendste Reaktion ist jedoch die *α-Splattung* von C₆-C₇ mit H-Verschiebung, die in den Massenspektren vieler 6-Alkylfulvene für den Basispeak der Masse 78 verantwortlich ist.

Zur Aufklärung der MS-Fragmentierungen von Fulvenen [5] war einerseits der spektroskopische Vergleich mit einer Serie von Fulvenen **2-9** von Bedeutung, andererseits aber die Synthese einer Reihe von ¹³C- und D-markierten 6-Propylfulvenen **1** wichtig. Wir berichten im folgenden über die Synthese und einige spektroskopische Daten der neuen markierten Verbindungen.



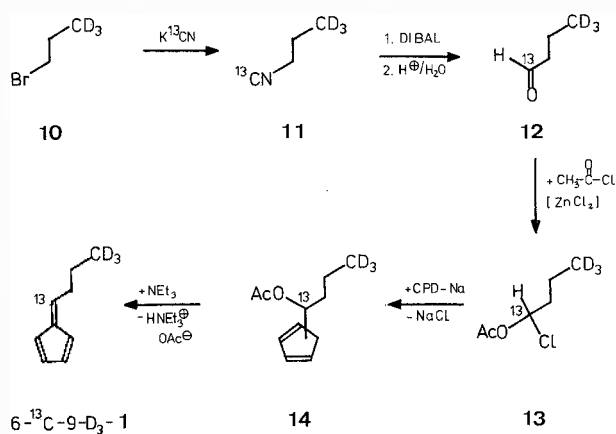
1		
6- ¹³ C- 1	2 R = C ₂ H ₅	8 R ¹ = CH ₃ ,
7-D ₂ - 1	3 R = C ₄ H ₉	R ² = C ₂ H ₅
8-D ₂ - 1	4 R = C(CH ₃) ₂ -C ₃ H ₇	9 R ¹ = CH ₃ ,
9-D ₃ - 1	Ring-D ₄ - 4 R = C(CH ₃) ₂ -C ₃ H ₇	R ² = C ₃ H ₇
6- ¹³ C-9-D ₃ - 1	5 R = i-C ₃ H ₇	
Ring-D ₄ - 1	6 R = i-C ₄ H ₉	
Ring-D ₄ -7-D ₂ - 1	7 R = t-C ₄ H ₉	

Schema 1: Synthetisierte 6-Alkyl- und 6,6-Dialkylfulvene.

2. Synthese markierter 6-Propylfulvene **1**

Zur Synthese markierter 6-Propylfulvene waren entsprechend markierte Butyraldehyde erforderlich. Die nach

verschiedenen Vorversuchen angewandte Reaktionssequenz ist in Schema 2 an einem Beispiel wiedergegeben. Danach wird das an geeigneter Stelle D-markierte Propylpromid im Äthylenglykol mit KCN oder $K^{13}CN$ umgesetzt [7]. Als einfachstes Verfahren zur Gewinnung des Aldehyds erwies sich die Reduktion des Nitrils mittels DIBAL [8], gefolgt von einer sauren Hydrolyse des intermediär anfallenden Aldimins. Zur Abtrennung des Aldehyds von Nebenprodukten und Lösungsmitteln war eine Spaltrohrdestillation nicht zu umgehen. Nach eingehender Optimierung und Anpassung an 5–10 mMol-Ansätze lagen die Gesamtausbeuten der Reaktionsfolge $10 \rightarrow \rightarrow 12$ zwischen 62 und 72 %.



Schema 2: Realisierter Syntheseweg.

Da bisher keine befriedigende Synthese von Hexadeutero-Cyclopentadien existierte [9], galt es einen einfachen

Weg für den H/D-Austausch von Cyclopentadien zu finden. Dies gelang in einem Zweiphasensystem unter Verwendung von Phasentransfer-Katalysatoren [10]: Nach viermaligem H/D-Austausch eines Gemischs von Cyclopentadien, NaOD, NaCl und Benzyltriäthylammoniumchlorid unter intensivem Rühren bei 20°, gefolgt von einer Monomerisierung von Dicyclopentadien, liess sich Cyclopentadien- D_6 mit einem Deuterierungsgrad von 96 % gewinnen. Dasselbe elegante Verfahren könnte generell zur Deuterierung schwach azider organischer Verbindungen dienen.

Schliesslich galt es, die Reaktionsfolge $12 \rightarrow \rightarrow 1$ für Umsätze im 2–5 mMol-Bereich zu optimieren, wobei primär eine hohe Reinheit der markierten Fulvene 1 vor einer hohen Ausbeute den Vorrang hatte. Unsere Versuche zeigen, dass die Sequenz $12 \rightarrow \rightarrow 1$ als einfache Eintopfreaktion durchgeführt werden kann. Infolge der Flüchtigkeit sowohl der Edukte wie des Produkts 1 sind allerdings Ausbeuteverluste nicht zu vermeiden.

3. Spektroskopische Eigenschaften markierter 6-Propylfulvene

Die Struktur der neuen markierten 6-Propylfulvene wird durch die spektroskopischen Daten bewiesen. Beispielsweise erscheint H-C(6) der in Position 6 ^{13}C -markierten Fulvene im 1H -NMR-Spektrum (Abb. 2) als Dublett von Triplets bei 6,42 ppm, wobei die Dublett-Aufspaltung von 153 Hz (J_{C6-H}) in dem für Fulvene erwarteten Bereich liegt [11]. Während im Spektrum von 6- ^{13}C -9- D_3 -1 (Abb. 2) der Vinylbereich noch recht komplex ist und nur die sichere Zuordnung von H-C(4) zum Multipllett bei 6,21 ppm erlaubt, erscheint das Signal von H_2 -C(7),

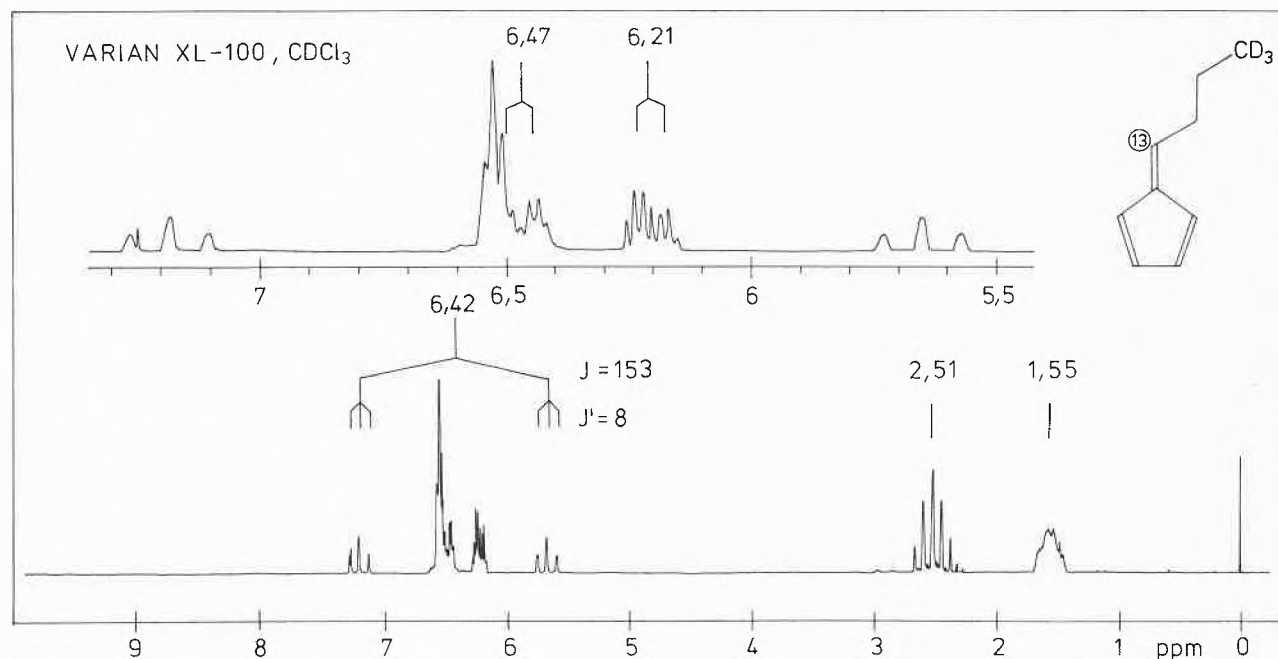


Abb. 2: 1H -NMR-Spektrum von 6- ^{13}C -9- D_3 -1. (100 MHz, $CDCl_3$)

Tabelle 1: ^{13}C -NMR-Signallagen (δ -Werte in CDCl_3) und C-C-Kopplungskonstanten (J in Hz)^a der Fulvene 1 bis 9.

Verbindung	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	weitere C
1	119,0	132,7	130,5	125,4	146,0	142,6	32,9	22,7	13,8	–	–
6- ^{13}C -1 ^a	119,1	132,8	130,5	125,5	^b	142,7	33,0	22,7	13,8	–	–
7-D ₂ -1	119,0	132,8	130,5	125,5	146,2	142,3	^b	22,6	13,7	–	–
8-D ₂ -1	119,0	132,8	130,5	125,5	146,0	142,8	32,8	^b	13,6	–	–
9-D ₃ -1	119,0	132,7	130,5	125,4	145,9	142,9	32,9	22,4	^b	–	–
6- ^{13}C -9-D ₃ -1 ^a	119,1	132,8	130,5	125,5	^b	142,8	32,9	22,4	^b	–	–
Ring-D ₄ -1	^b	^b	^b	^b	^b	143,1	32,9	22,7	13,9	–	–
Ring-D ₄ -7-D ₂ -1	^b	^b	^b	^b	^b	142,8	^b	22,6	13,8	–	–
2	118,8	132,7	130,5	125,5	145,1	144,3	24,4	14,0	–	–	–
3	119,0	132,7	130,5	125,4	145,8	143,1	30,7 ^c	31,6 ^c	22,4	13,8	–
4	119,9	133,9	128,3 ^c	128,2 ^c	143,2	153,2	39,2	46,8	18,2	14,8	28,9
Ring-D ₄ -4	^b	^b	^b	^b	^b	153,3	39,7	46,8	18,2	14,8	28,8
5	119,0	132,8	130,5	125,8	143,6	148,9	30,3	23,1	–	–	23,1
6	119,1	132,8	130,5	125,4	146,7	141,3	39,9	28,9	22,5	–	22,5
8	120,0 ^c	130,6 ^c	130,4 ^c	120,6 ^c	141,7	155,2	29,9	13,8	–	–	20,3
9	120,3 ^c	130,6 ^c	130,3 ^c	120,5 ^c	143,4	152,8	38,7	22,4	14,0	–	20,6

^a ^{13}C - ^{13}C -Kopplungen: 6- ^{13}C -1: $J_{1,6}=2,1$; $J_{2,6}=6,6$; $J_{3,6}=6,6$; $J_{4,6}=2,3$; $J_{6,7}=41,6$; $J_{6,9}=3,7$ Hz.^d
6- ^{13}C -9-D₃-1: $J_{1,6}=2,0$; $J_{2,6}=6,6$; $J_{3,6}=6,3$; $J_{4,6}=2,4$; $J_{6,7}=41,6$.^d

^b Zuordnung unsicher

^c Zuordnung paarweise unsicher

^d $J_{6,8}$ wird nicht aufgelöst. $J_{5,6}$ ist nicht bestimmbar, da C_5 nicht sicher lokalisiert werden kann.

welches mit $\text{H}_2\text{-C}(8)$, $\text{H-C}(6)$ und $\text{C}(6)$ zufällig ähnliche Kopplungen aufweist, als recht scharfes Quintett bei 2,51 ppm. Das Signal der am $\text{C}(8)$ sitzenden Protonen (1,55 ppm) wird durch die $^3J_{\text{H-D}}$ -Kopplungen verwischt, während das fehlende Methylsignal im Bereich um 1 ppm für die beachtliche Reinheit des markierten Fulvens spricht.

Basierend auf früheren Untersuchungen [11] und unter Berücksichtigung der bekannten Inkrementenregeln [12] lassen sich die Signale der ^{13}C -NMR-Spektren bis auf wenige Unsicherheiten zuordnen (Tabelle 1), welche vor allem die Position der deuterierten C-Atome betreffen. Aus den Spektren der beiden in Position 6 ^{13}C -markierten Fulvene können die meisten ^{13}C - ^{13}C -Kopplungen von $\text{C}(6)$ entnommen werden (Fussnote zur Tabelle 1). Dabei liegt $J_{6,7}$ mit 41,6 Hz in dem für C-C-Bindungen erwarteten Bereich. Ferner fällt auf, dass die $^3J_{\text{CC}}$ -Kopplungen $J_{2,6}$ und $J_{3,6}$ mit 6,3–6,6 Hz deutlich grösser sind als die $^2J_{\text{CC}}$ -Kopplungen $J_{1,6}$ und $J_{4,6}$ mit 2,0–2,4 Hz. Ebenso ist $J_{6,9}$ mit 3,7 Hz grösser als die nicht aufgelöste Kopplung $J_{6,8}$.

4. Experimenteller Teil *

4.1 Markierte Butyronitrile: Leicht modifizierte Vorschrift [7].

Butyronitril-1- ^{13}C : Aus 503,6 mg (7,63 mMol) $\text{KCN-}^{13}\text{C}$ in 2,3 ml Äthylenglykol und 853 mg (6,94 mMol) Propylbromid. Ausbeute: 380,3 mg = 78 %.

Butyronitril-4-D₃: Aus 717,8 mg (11 mMol) KCN in 3,3 ml Äthylenglykol und 1,262 g (10 mMol) Propylbromid-3-D₃: 647 mg = 90 %.

Butyronitril-1- ^{13}C -4-D₃: Aus 610,7 mg (9,25 mMol) $\text{KCN-}^{13}\text{C}$ in 2,8 ml Äthylenglykol und 1,065 g (8,41 mMol) Propylbromid-3-D₃. Ausbeute: 499 mg = 81 %.

4.2 Markierte Butyraldehyde: Modifizierte Vorschrift [8]: Trennung durch Spaltrohrdestillation.

Butyraldehyd-1- ^{13}C : Aus 380,3 mg (5,43 mMol) Butyronitril-1- ^{13}C in 2 ml abs. Äther und 2,45 ml 2,6-M DIBAL-Lösung in Äther: 93 % Aldimin. Hydrolyse mit 3,6 ml 10 % H_2SO_4 und 7,3 g Eis ergibt 80 % Aldehyd.

* Details vgl. [2]. Die Ausbeuten an markierten Verbindungen wurden bei Optimierungsversuchen mit gleichen Mengen nichtmarkierter Edukte bestimmt.

Butyraldehyd-2-D₂: Merck-Sharp & Dohme, 98 % D.

Butyraldehyd-4-D₃: Aus 614,5 mg (8,52 mMol) Butyronitril-4-D₃ in 2,8 ml abs. Äther und 3,4 ml 2,93-M DIBAL-Lösung in Äther: 93 % Aldimin. Hydrolyse mit 4,6 ml 10 % H₂SO₄ und 9,2 g Eis ergibt 80 % Aldehyd.

Butyraldehyd-1-¹³C-4-D₃: Aus 499,1 mg (6,84 mMol) Butyronitril-1-¹³C-4-D₃ in 2,6 ml abs. Äther und 3,1 ml 2,6 M DIBAL-Lösung in Äther: 93 % Aldimin. Hydrolyse mit 4,6 ml 10 % H₂SO₄ und 9,2 g Eis ergibt 80 % Aldehyd.

4.3. *Markierte l-Acetoxy-1-chlor-butane (13)*. Die Arbeitsvorschriften [3,4] wurden so modifiziert, dass die Reaktionsfolge Aldehyd → Fulven mit kleinen Mengen (meist 5–10 mMol Aldehyd) und ohne Isolierung der Zwischenstufen durchgeführt werden kann.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In einem 50 ml Dreihalskolben mit 10 ml-Tropftrichter, N₂-Überleitung, Tieftemperatur-Thermometer und Magnetrührer werden 1,1 Äquivalente Acetylchlorid mit 5 Körnchen abs. ZnCl₂ im Eisbad bei 0 °C vorgelegt, dann mittels Eis/Kochsalz auf –10 °C gekühlt. Man tropft 1 Äquivalent des durch Spaltrohrdestillation getrennten Butyraldehyds in möglichst wenig abs. Äther so zu, dass die Temperatur –2 °C nicht übersteigt. Nach beendetem Zutropfen wird 1 Std. bei +2 °C gerührt, sodann überschüssiges Acetylchlorid am Rotationsverdampfer bei 0 °C/30 Torr abdestilliert.

Die Ausbeute an markiertem l-Acetoxy-1-chlor-butan liegt bei exakter Reaktionsführung über 90 %, kann aber bei Ansätzen im 5 mMol-Bereich auf rund 50 % absinken. Sie lässt sich NMR-spektroskopisch mit CH₂Cl₂ puriss. anhand des Integrums von H–C₁ abschätzen.

4.4. *Markierte Fulvene*.

Cyclopentadien-D₆ durch H/D-Austausch unter Phasentransfer-Katalyse: In einem 250 ml Rundkolben wird unter N₂ eine Lösung enthaltend 2,6 ml (20 mMol) 7,5-N NaOD in D₂O, 15 g NaCl, 2,28 g (10 mMol) Benzyltriäthylammoniumchlorid sowie 60 g (3 Mol) D₂O mit 16,4 ml (0,2 Mol) frisch monomerisiertem Cyclopentadien versetzt. Nach 10-stündigem intensivem Rühren (Magnetrührer) bei Raumtemperatur im verschlossenen Kolben werden die Phasen getrennt. Die organische Phase enthält teildeutertes Cyclopentadien, das weitgehend als Dimeres vorliegt und monomerisiert werden muss. Deshalb wird in einem 50-ml-Rundkolben mit 10–15 cm langer Fraktionierkolonne mit Vigreux-Einsatz, Destillationsaufsatz mit Thermometer, Vakuumvorstoss mit N₂-Überleitung und Vorlage (gekühlt mit CO₂/Cellosolve) im Ölbad allmählich zum Sieden erhitzt. Das Destillat wird erneut einem H/D-Austausch unterworfen, die organische Phase wieder monomerisiert, usw. – Cyclopentadien-Ausbeuten (Deuterierungsgrad): Nach 1. Austausch: 13 ml (45 % D); nach 2. Austausch: 10 ml (75 % D); nach 3. Austausch: 8 ml (90 % D); nach 4. Austausch: 5 ml = 30 % (96 % D).

Natrium-cyclopentadienid aus Cyclopentadien: [13].

Natrium-cyclopentadienid-D₅ aus Cyclopentadien-D₆: Analog [13] aus Cyclopentadien-D₆ und Na-Pulver.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für markierte Fulvene: Das nach Vorschrift 4.3. erhaltene Reaktionsgemisch wird sukzessive bei –10 bis –5 °C mit 1,3 Äquivalenten einer ca. 1,2 M Lösung von Natrium-cyclopentadienid (oder Na-cyclopentadienid-D₅) in abs. Tetrahydrofuran so versetzt, dass die Temperatur –5 °C nicht übersteigt. Anschliessend wird 1 Stunde im Eisbad gerührt und zur Elimination im Eisbad mit 1,5 Äquivalenten Triäthylamin in wenig Petroläther versetzt. Nach erneutem 1-stündigem Rühren bei +2 °C wird mit 10 ml vorgekühltem Petroläther

versetzt und in der Kühlzentrifuge in verschlossenen Zentrifugengläsern vom gebildeten Niederschlag sowie von Polymeren abzentrifugiert. Die Niederschläge werden dreimal in je 10 ml Petroläther aufgeschlämmt und erneut zentrifugiert. Sodann werden die vereinigten gelbbraunen Petrolätherlösungen bei 0 °C/1 Torr am Rotationsverdampfer nahezu vollständig eingeeengt.

Zur Trennung der Rohprodukte wird zweimal mit Petroläther an Kieselgel Merck 60 bei –15 °C chromatographiert (doppelwandige Chromatographiesäule, gekühlt durch Umwälz-Kryomaten). Die gelben Eluate werden bei 0 °C/1 Torr eingeeengt und bei 10^{–4}Torr in ein auf –80 °C gekühltes V-Stück destilliert. Die Aufbewahrung der Fulvene erfolgt unter N₂ bei –60 °C.

Die Fulven-Ausbeuten (nach [4] bei einfachen 6-Alkylfulvenen um 60 %) werden bei sehr kleinen Ansätzen wegen der hohen Flüchtigkeit der Produkte stark reduziert. Die Ausbeuten über alle Stufen, bezogen auf eingesetztes KCN, lagen zwischen 4,3 und 10 %.

4.5. *Synthese der Fulvene 1 bis 9*:

1, 2, 3, 5, 6, 7: [4]; 8, 9: [14] 4 und Ring-D₄-4: Analog zu [4] durch Umsatz von 2,2-Dimethyl-valeraldehyd mit Acetylchlorid in Gegenwart von ZnCl₂ bei 0 °C (87 % Ausbeute) und anschliessende Reaktion mit Na-Cyclopentadienid und Triäthylamin (Ausbeute an 4: 38 %) bzw. Na-Cyclopentadienid-D₅ und Triäthylamin.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.009.–0.78) für die Unterstützung der Arbeit. Herrn Dr. N. Neuner-Jehle, Givaudan-Forschungsgesellschaft AG Dübendorf, danken wir sehr herzlich für zahlreiche Diskussionen und Anregungen bei den MS-Untersuchungen.

Literatur

- 1 M. Neuenschwander und U. Schädeli: *Chimia* 35, 476 (1981).
- 2 C. Keller: Dissertation, Bern (1978).
- 3 H. Schaltegger, M. Neuenschwander und D. Meuche: *Helv. Chim. Acta.* 48, 955 (1965).
- 4 R. Kyburz, H. Schaltegger und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 54, 1037 (1971); M. Neuenschwander und R. Iseli, *ibid.* 60, 1061 (1977).
- 5 C. Keller und M. Neuenschwander: *Org. Mass. Spectrom.* 17 (1982), in Vorbereitung.
- 6 U. Schlunegger: *Angew. Chem.* 87, 731 (1975).
- 7 R. Lewis und P. Susi: *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 840 (1952).
- 8 L. Zakharkin und I. Khorlina: *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 116, 422 (1957).
- 9 E. Gallinella und P. Mirone: *J. Labelled Compounds* 7, 183 (1971).
- 10 M. Makosza: in «Modern Synthetic Methods 1976», Sauerländer, Aarau (1976).
- 11 R. Hollenstein, W. von Philipsborn, R. Vögeli und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 56, 847 (1973).
- 12 D. E. Dorman, M. Joutelat und J. D. Roberts: *J. org. Chemistry* 36, 2757 (1971); D. M. Grant und E. G. Paul: *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 2984 (1964).
- 13 H. Schaltegger: *Helv. Chim. Acta* 45, 1368 (1962).
- 14 K. Hafner: *Liebigs. Ann. Chem.* 606, 79 (1957).

Oscillateur Chimique de Type Belousov-Zhabotinskii Impliquant l'Acide Phosphonoacétique

Dominique Habashi-Krayenbuhl et Désimir Janjic**

Université de Genève, Département de Chimie Physique, 30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4

Abstract

Phosphonoacetic acid has been found to generate chemical oscillations in the $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{H}_2\text{SO}_4$ system.

The effect of changes in reagent concentrations and the temperature dependence of the system were studied, activation energies calculated. The influence of oxygen and mechanical stirring was investigated. Both factors influence the number of oscillations and length of induction period. Oxygen enhances the oscillatory phenomenon. No oscillations appear when $|\text{Cl}^-| = 10^{-4} \text{ M}$, whereas acrylonitrile causes only temporary inhibition of oscillations.

Introduction

L'acide malonique (Réaction de *Belousov-Zhabotinskii*) et un grand nombre d'autres substrats organiques sont oxydés par le bromate en milieu sulfurique aqueux en présence de Ce^{4+} , réaction qui donne lieu à des oscillations chimiques [1].

Le but de cette communication est de décrire le comportement d'un système où l'acide malonique est remplacé par l'acide phosphonoacétique (APA). Dans ce substrat, un groupement $-\text{COOH}$ de l'acide malonique est remplacé par $-\text{PO}(\text{OH})_2$.

Résultats et discussion

Dans le tableau 1, nous avons consigné les principaux résultats obtenus à partir des mesures potentiométriques (fig. 1).

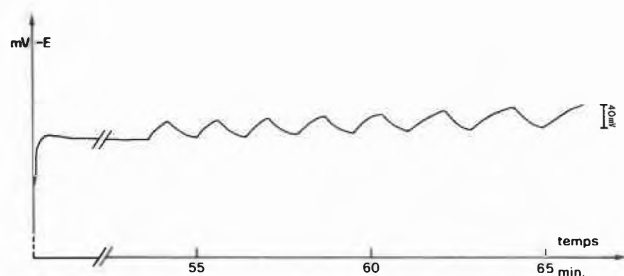


Fig. 1: Oscillations potentiométriques du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{APA}$.

Conditions: $|\text{APA}| = 0,3 \text{ M}$; $|\text{BrO}_3^-| = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$;
 $|\text{Ce}^{4+}| = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $|\text{H}_2\text{SO}_4| = 1,2 \text{ M}$;
 Température: 60°C .

Remarquons d'emblée qu'il est impossible d'obtenir des oscillations pour des températures inférieures à 50°C . De plus, pour toutes les compositions chimiques étudiées,

* Reçu 14 janvier 1982.

** Veuillez adresser correspondance s. v. p. au Prof. D. Janjic.

Tableau 1: Oscillations potentiométriques dans le système: $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{APA}$ (température: 60°C).

APA M	Ce^{4+} M	BrO_3^- M	H_2SO_4 M	$\tau_{\text{ind.}}$ min.	Δt min.	ΔE mV début-fin	N
0,15	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$	0,8	70	3,8	32-36	4
0,3	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$	0,8	47	1,6	26-40	18
0,3	$1 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$	0,8	67	1,3	28-36	19
0,3	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,8	12	3,0	40	2
0,3	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$	1,2	54	1,4	28-38	8

l'amplitude des oscillations ne dépasse pas 40 mV. D'autre part, on observe la formation d'un précipité dès l'adjonction de l'acide phosphonoacétique. (L'étude de ce précipité est en cours.)

Nous avons tout d'abord étudié l'influence de la concentration des différents réactifs sur quatre grandeurs observables caractéristiques des systèmes oscillants: $\tau_{\text{ind.}}$ (la période d'induction), Δt (la période d'une oscillation), ΔE (l'amplitude du potentiel redox d'une oscillation) et N (le nombre total d'oscillations).

L'augmentation de la concentration en APA entraîne un raccourcissement de $\tau_{\text{ind.}}$ et Δt . N augmente.

La diminution de la concentration en bromate entraîne un raccourcissement notable de $\tau_{\text{ind.}}$ et de N. Δt ne change pas. Cet effet est similaire à celui observé par *Farage* et *Stroot* [3] pour les cétones, alors que dans le cas de l'acide malonique, $\tau_{\text{ind.}}$ n'est pratiquement pas influencé par la concentration en bromate [2].

L'acidité ne modifie pour ainsi dire pas $\tau_{\text{ind.}}$ et Δt . Seul N diminue lorsque $|\text{H}_2\text{SO}_4|$ augmente.

Nous avons mesuré l'effet de la température sur $\tau_{\text{ind.}}$ et Δt pour trois compositions et dans l'intervalle de température compris entre 50 et 70°C . Les énergies d'activation apparentes, relatives à $\tau_{\text{ind.}}$ (E_1) et Δt (E_2), (tableau 2), ont été calculées au moyen de l'équation d'Arrhenius selon la méthode décrite par *Farage* et *Stroot* [3].

Tableau 2: Effet de la température. Energies d'activation apparentes pour le système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{APA}$ pour des températures allant de 50 à 70°C .

APA M	Ce^{4+} M	BrO_3^- M	H_2SO_4 M	E_1 KJmole ⁻¹	E_2 KJmole ⁻¹
0,15	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$	0,8	109	56
0,3	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$	0,8	99	58
0,3	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$	1,2	86	68

A titre de comparaison, nous avons calculé E_1 et E_2 pour

l'acide malonique avec les mêmes compositions que pour APA mais en faisant cette fois varier la température de 25 à 40 °C. Dans ce système, E_1 vaut 55 à 56 kJmole⁻¹ et E_2 67 à 80 kJmole⁻¹. Remarquons que la valeur de E_1 est supérieure à celle de E_2 pour APA, alors que l'inverse est vrai pour l'acide malonique.

Différents auteurs ont étudié le rôle de l'agitation et de l'oxygène sur les systèmes oscillants [4, 5, 6]. Nous avons pour notre part observé dans le cas de APA que la vitesse d'agitation a une influence sur $\tau_{ind.}$ et N , que la réaction ait lieu en présence ou en l'absence d'oxygène (tableau 3).

Tableau 3: Effet de l'agitation sur le phénomène oscillatoire du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{APA}$: a) en présence d'oxygène; b) en l'absence d'oxygène $|\text{APA}| = 0,3 \text{ M}$; $|\text{BrO}_3^-| = 7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $|\text{Ce}^{4+}| = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $|\text{H}_2\text{SO}_4| = 0,8 \text{ M}$; température: 50 °C.

	ω tours · min ⁻¹	$\tau_{ind.}$ min.	Δt min.	N
a	200	198	2	40
a	800	121	1,5	24
b	200	182	2,5	27
b	800	164	3,3	15

Les résultats montrent que l'oxygène, loin d'empêcher les oscillations, en augmente le nombre, alors que pour l'acide malonique, il joue le rôle d'inhibiteur [4].

Afin de compléter cette description de la réactivité de notre système, nous avons voulu observer son comportement en présence d'inhibiteurs typiques des systèmes oscillants chimiques. Ainsi, pour des concentrations en KCl de 10⁻² et 10⁻⁴ M, les oscillations sont complètement empêchées. L'effet de l'acrylonitrile est moins tranché. Ainsi, en ajoutant 1 ml d'acrylonitrile à notre système au début de la période d'induction, les oscillations subsistent, mais en moins grand nombre. Par contre, l'adjonction d'acrylonitrile au cours des pre-

mières oscillations (Fig. 2) a pour effet de les faire cesser pour quelques minutes; elles reprennent ensuite aussi nombreuses que dans le système non «empoisonné».

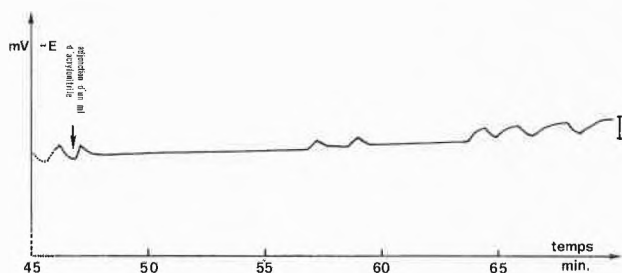


Fig. 2: Influence de l'acrylonitrile sur le système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{APA}$.

Conditions: $|\text{APA}| = 0,3 \text{ M}$; $|\text{BrO}_3^-| = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$;
 $|\text{Ce}^{4+}| = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $|\text{H}_2\text{SO}_4| = 0,8 \text{ M}$;
 Température: 60 °C.

L'étude de ce système se poursuit dans notre laboratoire. Notre intérêt se porte actuellement sur certains produits de réaction et notamment sur la composition du précipité dont nous avons parlé plus haut.

References

- 1 E. J. Heilweil, M. J. Henchman et I. R. Epstein: J. Am. Chem. Soc., 101, 3698 (1979);
L. Treindl et V. Dorovsk: Z. Phys. Chem., 126, 129 (1981).
- 2 R. J. Field, E. Körös et R. M. Noyes: J. Am. Chem. Soc., 94, 8649 (1972).
- 3 V. J. Farage, Ph. Stroot et D. Janjic: Helv. Chim. Acta 60, 231 (1977).
- 4 V. J. Farage et D. Janjic: Chimia 35, 289 (1981).
- 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, 619 (1978).

Vortragsreferate

Biochemische Vereinigung Bern

15. Januar 1982

Dr. Hans U. Lutz, Laboratorium für Biochemie,
ETH-Zentrum, 8092 Zürich

Funktion von Autoantikörpern beim Zellaltern und Zellersatz

Die Existenz von Autoantikörpern wurde bislang ausschliesslich mit Autoimmunkrankheiten, nicht aber mit dem Normalzustand in Zusammenhang gebracht. Stellt man sich jedoch die Aufrechterhaltung der Selbsttoleranz nicht als Folge der Burnet'schen Elimination autoreaktiver Lymphozyten vor, sondern als das Resultat komplexer Regulationsmechanismen, dann sollten Autoantikörper auch im gesunden Menschen vorkommen. So würde ein Feedback-Mechanismus Autoantikörper gegen «selbst» sogar ausnützen, um frei gewordene Autoantigene zu komplexieren und so zu verhindern, dass diese den B-Lymphozyten als Immunogen präsentiert werden. Obwohl eine grosse Zahl immunologischer (z. B. lösliche Immunkomplexe) und klinischer Phänomene (z. B. Auftreten von Autoimmunkrankheiten durch Wegfall der Suppression im Alter) auf die mögliche Existenz von Autoantikörpern im Gesunden hindeuten, sind erst vereinzelt natürlicherweise vorkommende Autoantikörper charakterisiert worden (Karsenti et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 74 [1977] 3997).

Ich möchte zwei Typen derartiger Autoantikörper hier vorstellen, von denen wir annehmen können, dass ihnen neben Regulationsaufgaben wichtige physiologische Funktionen im Rahmen der Phagozytose körpereigener Zellen und Zellbestandteile zukommen. Der eine Typ von Autoantikörpern richtet sich gegen zytoskelettäre oder zytoplasmatische Proteine gewisser, vermutlich verschiedener Zellen. Diese Autoantikörper richten sich also gegen Autoantigene, die normalerweise den Lymphozyten nicht zugänglich sind und stellen somit für die Immunregulation kein Problem dar. Die Autoantigene werden aus der Zelle freigesetzt, wenn diese infolge Lyse ihre Inhaltsstoffe ins Plasma entlässt. Wir konnten aus menschlichen Seren einen derartigen Autoantikörper durch Immunadsorption isolieren, der mit dem Zytoskelettprotein, Spektrin, der Erythrozyten des Serumpenders reagiert (Lutz und Wipf, J. Immunol. in press). Hemmung der Bindung durch Fab Fragmente, Präzipitierbarkeit nativer Spektrindimere und die mittels Immunreplikation dargestellte Spezifität zeigen deutlich, dass es sich um einen wirklichen Autoantikörper handelt. Autoantikörper mit ähnlicher Spezifität, aber in höheren Konzentrationen als in Gesunden, wurden kürzlich in Seren von Patienten festgestellt, deren Krankheiten verschiedenen Ursprungs waren, aber mit einer erhöhten Zell-Lyse einhergingen.

Der zweite Typ von Autoantikörpern richtet sich gegen exponierte Zelloberflächen-Autoantigene und setzt somit komplexe Immunregulationen voraus. Die bestbekanntesten Autoantikörper dieses Typs richten sich gegen alte Erythrozyten nicht aber gegen junge. Die Zell-gebundenen IgG Autoantikörper (100–200 pro alte Zelle) werden von Makrophagen erkannt und können so eine selektive Phagozytose alter Erythrozyten einleiten. So ermöglichen sie den Makrophagen zwischen jungen und alten Erythrozyten zu unterscheiden (Kay. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 72, [1975] 3521). Dabei binden diese IgG Autoantikörper an ein zellalter-spezifisches Antigen (CAS Antigen). Wir konnten nun zeigen, dass das CAS Antigen nicht durch eine chemische Modifikation eines Oberflächenproteins während der Zellalterung entsteht, sondern in Membranen junger und alter Zellen vorkommt (Lutz. Schw. med. Wschr. 111 [1981] 1507). Seiner Natur nach gehört das CAS Antigen sehr wahrscheinlich einer Subpopulation des wichtigsten integralen Membranproteins, Bande 3, an. Die selektive Bindung von IgG Autoantikörpern an alte Erythrozyten setzt eine altersabhän-

gige Exponierung des CAS Antigens voraus. Diese Exponierung ist höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die starre Verankerung dieser integralen, monomeren CAS Antigene mit dem Zytoskelett lokal gelockert wird und Dimere, bzw. Oligomere des CAS Antigens durch laterale Diffusion entstehen können. Dies hat eine Verdopplung der freien Energie der Bindung zur Folge. Diesen Sachverhalt konnten wir anhand zytoskelett-freier Vesikel zeigen (Müller und Lutz, in Vorbereitung) die sich spontan von ATP-verarmten Erythrozyten abschnüren (Lutz et al. J. Cell Biol. 73 [1977] 548). Die Bindung von IgG Autoantikörpern an zytoskelett-freie Vesikel ist 4–5mal höher als an Zellen und korreliert mit dem chemisch verifizierbaren Vernetzungsgrad der Bande 3, der auf Vesikeln 11% der Bande 3 Moleküle umfasst, aber nur 1% auf intakten Zellen (Schweizer und Lutz, eingereicht). Dies dürfte ein wichtiges Prinzip der Exponierung von Antigenen sein und könnte komplexe Konformationsänderungen, wie sie für die Exponierung von Kryptantigenen gefordert werden, ersetzen.

Von praktischer Bedeutung wird sein, dass die IgG Autoantikörper-Bindung an Erythrozyten vom ATP-Gehalt der Zelle abhängt. Dieser Befund erklärt erstmals weshalb die Überlebenszeit transfundierter Erythrozyten so stark von ihrem ATP-Gehalt abhängt. Autoreferat

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

20. Januar 1982

Prof. Dr. R. Poilblanc, Laboratoire de Chimie de Coordination
du CNRS, 205 Route de Narbonne, F-31400 Toulouse

Contribution to the Analysis of the Cooperativity of the Sites of Reaction in some Homo and Heteropolymetallic Complexes

A most likely reason for the present interest in polymetallic species is the hope that a number of them may offer some new possibilities for activating organic and inorganic molecules by a co-operative involvement of their active sites. In that case, a "true" bimetallic catalytic process would basically result from the meeting of the substrate(s) with the two metallic centres during one or more steps of the reaction.

Two main leading ideas directed our research aiming at precis-ing the possibilities of bimetallic activation, i. e.:

- i) the synthesis of compounds with metallic reaction sites kept close one to the other by means of bridged ligands, which might be defined as *assembling* ligands as far as they are assumed to be inert during the reactions which the complex undergoes;
- ii) the use of couples with different active centres in order to combine their activation effects on the substrates, with far more result as if only one was used.

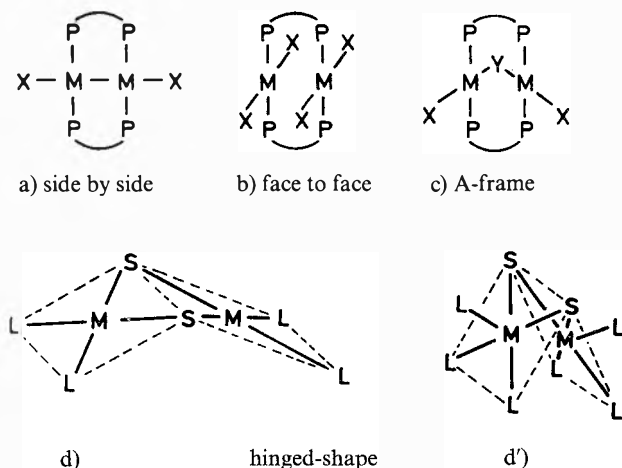
These two leading ideas gave rise to independent research lines; when combined, they may also lead to a third possibility. The latter implies the "design" of assembling ligands suited for metallic sites possessing different characters though for which proximity is required.

1. Reactivity of the iridium (I) and iron (I) thiolato-bridged homo bimetallic complexes

I-1. Oxidative addition on two metallic centres

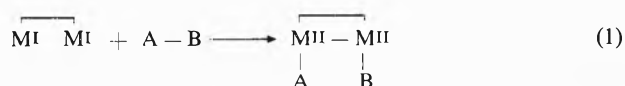
The figure hereunder represents, as a reminder, a few structures of bimetallic compounds formed from tetracoordinated planar ions (a–d) or pentacoordinated ions (d') where the assembling patterns insure the proximity of the metallic centres. The original features of our studies are constituted by the hinged shape of the two kinds of complexes (d) and (d'). Assuming a

reaction with no breaking of the bridging ligands, such open shapes a priori allow a better approach of the reactants inside the intermetallic area.

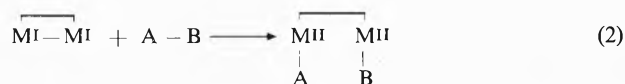


The characteristics of the *oxidative addition* reaction when involving two active metallic centres have then been recognized in the case of:

(i) complexes (d) with no metal-metal bond:

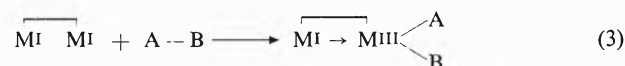


(ii) complexes (d') with a metal-metal bond:



As this addition happens on a pair of non-bonded atoms, it initiates the formation of a metal-metal bond. If occurring on a pair of non bonded atoms, it leads to the breaking of the metal-metal bond.

The case of 1:1 adducts with different environments of the two iridium atoms leads to a third formal pattern for the oxidative addition on two metallic centres:



This process (3) could be the first step in reactions like (1), especially when a concerted mechanism is involved.

I-2. Reactivity of coordinated ligands: alkenes and alkynes bonded to two metallic centres

The preceding studies contribute to the knowledge of the now conventional chapter of the "fundamental reactions of complexes", broadening this concept to the case of bimetallic complexes. Similarly, we thought of studying the "reactivity of complexes ligands" when such a complexation implies two metallic centres.

The study was comparatively carried out on derivatives with no metal bond, such as $[\text{Fe}(\mu\text{SMe})(\text{CO})_2\text{L}]_2\text{R}_2\text{CCR}_2$, and on derivatives with such a bond, such as and $[\text{Ir}(\mu\text{Sbu}^t)(\text{CO})_2\text{L}]_2\text{RCCR}$.

The following examples were studied:

I-2-1. A succession of intramolecular changes lead the tetrafluoroethylene σ -coordinated to two Iron(II) centres to rearrange as bridged trifluoromethylfluorocarbene, then as terminal trifluoromethyl carbyne.

I-2-2. The reactions of $[\text{Fe}(\mu\text{SMe})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]_2\text{RCCR}$ complexes with the electrophilic proton and carbonation lead to vinylic species.

With a disymmetrical alkyne like CF_3CCH , the study is both more complex and more interesting, leading to the isolation of an intermediate purple product which looks like a *carbocationic bridged alkylidene complex*.

I-2-3. The reaction of $[\text{IrSbu}^t\text{COPA}_3]_2\text{RCCR}$ complexes with the proton may be interpreted as successive oxidative additions and reductive eliminations which result in changes in the *coordination numbers* of the metallic atoms and in the nature of the *bridging ligands*.

I-2-4. Reactivity of $[\text{IrSbu}^t(\text{CO})(\text{PA}_3)]_2\text{RCCR}$ compounds towards H_2 .

II. Activation of coordinated ligands through metallic complexes

We have just given examples where the concept of bimetallic activation is submitted to experiment, using bimetallic systems which are reacted with the molecule considered as the target. Such a concept also corresponds to the case where a ligand of the first complex reacts with a second metallic centre.

From this point of view, the formation from $\text{Zr}(\text{CH}_3)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ and $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ of a *methylene-bridged heterobimetallic Ru-Zr complex* is an example of *bimetallic activation of the C-H bond*

III. Heterobimetallic compounds with new assembling ligands

III-1. Heterometallic complexes deriving from $\text{Li}^+[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2]$ Mathey's bifunctional ligands ($n = 0, 1, 2$).

Taking advantage of the reactivity of the cyclopentadienyl site during one first reaction step, we carried out syntheses of complexes with a potentially usable tertiary phosphine site. This verified when $n = 2$ and heterobimetallic complexes associating Titanium(IV) with Rh(I) or Mo(O), then Zirconium(IV) with Rhodium(I) or Molybdenum(O) have been prepared.

III-2. Synthesis and reactivity of homo- and heterobimetallic complexes deriving from ligands with tertiary phosphine and alkyl amine functionalities.

The bidentate disymmetric molecule $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{NEt}_2$ (diphenylphosphinodiethylaminoethane (p.a.m.)) is another example of ligand with soft and hard ends whose properties are tested in Platinum, Palladium, Iridium and Rhodium chemistry.

The author wishes to thank those of his co-workers and colleagues who assisted him in the development of the experimental and conceptual work: Dr. M. Doyle, M. El Amane; Prof. P. Kalck, Drs. A. Maisonnat, R. Mathieu, D. de Montauzon, A. Thorez (Rhodium Iridium and Molybdenum chemistry); Prof. M. S. Arabi; C. Fauvel, Dr. R. Mathieu (Iron chemistry); Dr. B. Chaudret (Ruthenium chemistry); Prof. D. Gervais, Dr. S. Sabo (Titanium and Zirconium chemistry); Prof. J. J. Bonnet, Drs. J. Devillers, J. Galy, Profs. D. Grandjean, J. A. Ibers, Dr. G. Leborgne (X-ray studies). He also thanks Dr. F. Mathey and Dr. C. Charrier for helpful discussions. Finally, he wishes to thank the CNRS for financial support (ATP grant nr. 1945).

Summarized by the author

Chemische Gesellschaft Zürich

20. Januar 1982

Prof. Dr. *D. Menzel*, Physik-Departement E 20, Technische Universität München, D-8046 Garching bei München**Adsorptionsschichten auf Metalloberflächen**

Die vergangenen 10–15 Jahre haben die Entwicklung einer Vielzahl von Methoden gebracht, mit deren Hilfe die detaillierte Charakterisierung von Oberflächen und daran gebundenen Atomen und Molekülen möglich ist. Da unter gut definierten Bedingungen (möglichst Einkristallobereflächen im Ultrahochvakuum; Bedeckungen unter einer Monolage) nur sehr wenig Materie für die Untersuchung zur Verfügung steht, müssen diese Methoden besonders oberflächenspezifisch sein; dies wird durch Verwendung langsamer Elektronen und Ionen als Sonden erreicht. Es ist heute möglich, Adsorptionsschichten in ihrer qualitativen und quantitativen Zusammensetzung, in der geometrischen Anordnung der Teilchen, der chemischen Bindung an die Oberfläche, der Dynamik von elektronischen und vibratorischen Anregungen, und der Kinetik von einfachen Elementarreaktionen an der Oberfläche ziemlich genau zu charakterisieren. Besonders interessante Gebiete der neueren Forschung stellen Ordnungsvorgänge in Adsorptionsschichten und ihre Verbindung zur statistischen Mechanik der Oberfläche sowie die Kopplung lokaler Zustände an der Oberfläche an die delokalisierten Zustände der Unterlage dar. Zwar sind reale Oberflächen (z. B. von Katalysatoren) von den in solchen Untersuchungen verwendeten Oberflächen recht weit entfernt, doch führen die so entwickelten Begriffe und Vorstellungen auch zu einem besseren Verständnis komplexerer Oberflächenprozesse. Zudem lassen sich viele der neuen Methoden auch zur Untersuchung realer Oberflächen verwenden. Die physikalische Chemie der Oberflächen stellt somit eines der aktivsten Teilgebiete des Grenzlands zwischen Chemie und Physik dar.

Autoreferat

Biochemische Vereinigung Bern

5. Februar 1982

PD Dr. *W. Riesen*, Institut für klinisch-experimentelle Tumorforschung, Tiefenaospital, 3004 Bern**Apolipoproteine: Struktur, Funktion und diagnostische Bedeutung**

Zahlreiche epidemiologische und experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass die Erhöhung der Blutfette eine zentrale Bedeutung als Risikofaktor bei der Entstehung arteriosklerotischer Gefässerkrankungen hat. Diese Untersuchungen haben aber auch aufgedeckt, dass die Atherogenität einer Fettstoffwechselstörung durch die Bestimmung von Cholesterin und Triglyzeriden nur teilweise erfasst wird. Genauere Aussagen zur Atherogenität ergeben sich mit der Analyse der einzelnen Plasmalipoproteine. Besonders atherogen sind die Lipoproteine niedriger Dichte (Low Density Lipoproteine, LDL). Sie transportieren den überwiegenden Teil des Plasmacholesterins und stehen über spezifische Rezeptoren in enger Beziehung zu den Zellen der Peripherie und damit auch zu denen der Arterienwand.

Weniger eindeutig sind die Zusammenhänge zwischen einer Vermehrung triglyzeridreicher Lipoproteine und der Inzidenz der koronaren Herzkrankheit. Es scheint jedoch, dass vor allem die Zwischenprodukte des Metabolismus triglyzeridreicher Lipoproteine (Chylomikronen-Remnants und Intermediate Density Lipoproteine) erhebliche atherogene Bedeutung aufweisen. Die Lipoproteine hoher Dichte (High Density Lipoproteine, HDL), dagegen sind negativ mit dem Auftreten der koronaren Herzkrankheit assoziiert. Die protektive Wirkung der HDL wird heute durch drei Mechanismen erklärt:

1. Mobilisation und Rücktransport abgelagerten Cholesterins aus der Gefässwand zurück in die Leber,

2. Hemmung des Eindringens von atherogener LDL in die Gefässwand durch Konkurrenz am entsprechenden Rezeptor,
3. Beschleunigung des Abbaus triglyzeridreicher Lipoproteine in Plasma durch Aktivierung der entsprechenden Enzyme.

Die einzelnen Lipoproteinklassen sind indessen aufgrund ihrer physikochemischen Eigenschaften operationell definiert und bestehen aus verschiedenen Apolipoproteinen, die unterschiedliche Funktionen besitzen. Die quantitative Bestimmung dieser Apoproteine gewinnt zunehmende Bedeutung für Diagnostik und Prognose. Zurzeit kennt man mehr als 12 verschiedene Apolipoproteine, deren Struktur mehrheitlich bekannt ist.

Zur Gruppe der A Apoproteine, welche vornehmlich in der HDL-Klasse gefunden werden, gehören 4 Proteine, 2 davon sind in ihrer Struktur bekannt, nämlich: A-I, A-II. Apo B, das Hauptapoprotein der LDL ist wegen seiner Schwerlöslichkeit noch wenig charakterisiert. Die Struktur der C-Apoproteine, Apo C-I, C-II, C-III, welche neben apo-B vornehmlich in der VLDL-Klasse gefunden werden, ist dagegen aufgeklärt; das gleiche gilt für apo E, welches sowohl in der VLDL- wie in der HDL-Klasse vorkommt. Daneben existiert eine Reihe weniger gut charakterisierter Apolipoproteine, wie beispielsweise apo D, apo F, apo G, apo A-IV, oder das Glycin-reiche Protein (GRP) und das Threonin-arme Protein (TPP). Die Funktion der einzelnen Apoproteine ist noch nicht in allen Teilen geklärt. Das in den Darmzellen synthetisierte apo B ist essentiell für die Lipidresorption und ist für den Rezeptor-gesteuerten Katabolismus der LDL verantwortlich. Apo A-I aktiviert die Lecithin-Cholesterinacyltransferase, welche die Veresterung von Cholesterin im Plasma katalysiert. Über die Funktion von apo A-II weiss man derzeit noch wenig. Die C-Apoproteine steuern den Abbau der triglyzeridreichen Lipoproteine (Chylomikronen und VLDL) durch Aktivierung der Lipoproteinlipase, für welche apo C-II als Co-Faktor, apo C-III als Inhibitor wirkt. Zwischen apo E und apo B besteht eine Konkurrenz für dieselben Zellwandrezeptoren, wobei apo E eine höhere Affinität für diese Rezeptoren als sein Antagonist zu haben scheint. Von Bedeutung ist ferner, dass ein Mangel des Isopeptids E₃ den weiteren Abbau der «intermediate density» Lipoproteine weitgehend verhindert. Apo D schliesslich scheint beim Austausch von Cholesterinestern zwischen den einzelnen Lipoproteinen eine Rolle zu spielen.

Die Entwicklung der Spiegel der Apolipoproteine B und A-I von der Geburt bis ins Erwachsenenalter liefert möglicherweise einen ersten Hinweis für die weitaus häufigere Inzidenz von Atherosklerose bei Männern als bei Frauen. Während der Pubertät sinken sowohl die Werte für apo B wie auch für apo A-I bei beiden Geschlechtern ab. Beim männlichen Geschlecht tritt danach eine stärkere Zunahme des mit den atherogenen Lipoproteinen assoziierten apo B als beim weiblichen Geschlecht auf, während apo A-I, welches namentlich in den antiatherogenen HDL vorkommt, bei Männern nach der Pubertätsphase auf einem wesentlich niedrigerem Niveau bleibt als bei Frauen.

Untersuchungen der Apoproteinkonzentrationen bei peripherer Verschlusskrankheit und bei koronarer Herzkrankheit zeigen, dass die periphere Verschlusskrankheit mit einer Erniedrigung der Apoproteine A-I und A-II einhergeht, während bei der koronaren Herzkrankheit sowohl eine Erhöhung der apo B-Konzentration wie eine Erniedrigung der beiden A Apoproteine auftritt. Zudem stellte es sich heraus, dass die Apoproteine eine bessere Diskriminierung zwischen Atherosklerotikern und Kontrollpersonen erlauben als die Gesamtlipide oder die Lipoproteinlipide.

Diese Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Apoproteine eine bessere Charakterisierung des atherogenen Risikos einer Fettstoffwechselstörung erlauben als die herkömmlichen Parameter.

Die Bestimmung der Apolipoproteine wird aber inskünftig auch die Abklärung der genetischen und biochemischen Grundlagen von Fettstoffwechselstörungen erlauben. Autoreferat

Angewandte Chemie / Chemie-Ingenieurwesen

Der Seveso-Unfall

J. Sambeth

Givaudan S. A., CH-1214 Vernier-Genève

Abstract

The "Seveso accident" occurred on July 10th, 1976, at the Icmesa factory in Northern Italy during the manufacture of 2,4,5-Trichlorophenol. It happened several hours after completion of the chemical reaction and is, therefore, different from all previously known accidents in many parts of the world during the past 20–30 years.

Detailed investigations into the causes and the dynamics of the accident were carried out since it happened. They revealed the simultaneous and unforeseeable occurrence of several factors, most of which were unknown prior to the accident. The initiation of the accident was induced simultaneously by heat transfer phenomena, installation criteria, and operational practices.

I. Einführung

Der Unfall, der am 10. Juli 1976 während der Herstellung von 2,4,5-Trichlorphenol in der chemischen Fabrik *Icmesa* in Italien stattfand, ist heute weithin als Seveso-Unfall bekannt. Teile der Gemeinde Seveso sowie einiger angrenzenden Gemeinden wurden von der während des Unfalls entwichenen Aerosol-Wolke berührt. Die prinzipiellen Bestandteile dieser Wolke waren 2,4,5-Trichlorphenol, weitere Chlorphenole, Äthylenglykol, Kondensationsprodukte dieser Verbindungen sowie das hochgiftige 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin.

Nach dem Unfall wurden Untersuchungen zur Aufklärung seiner Ursachen und seines Ablaufs sowohl von den zuständigen italienischen Behörden als auch von den Firmen *Givaudan* und *Roche* aufgenommen. Die Arbeiten in den schweizerischen Laboratorien wurden dadurch beeinträchtigt, dass ein direkter und unmittelbarer Zugang zum Reaktionskessel, in dem der Unfall stattgefunden hatte, nicht möglich war. Die trotzdem unmittelbar nach dem Unfall begonnenen Untersuchungen wurden daher von Anfang an mit Modellsubstanzen durchgeführt.

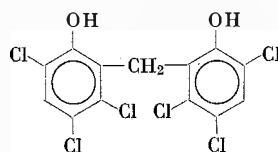
Auf Grund der zum Zeitpunkt des Unfalls vorhandenen Erkenntnisse aus der einschlägigen Fachliteratur und privaten Mitteilungen war eine exotherme Zersetzung beim gewählten Herstellungsverfahren erst ab 230 °C zu erwarten. Die in den Givaudan- und Roche-Laboratorien vor der Produktionsaufnahme sowie die anschließend im Betrieb gewonnenen Erkenntnisse hatten die thermische Stabilität des Reaktionsgemisches in vielfacher Hinsicht bestätigt. Die beim Arbeitsende und nach

vollständigem Abschluss der Synthesereaktion am 10. Juli 1976 zuletzt im Reaktionskessel gemessene Temperatur betrug 158 °C. Der Unfall fand erst etwa 7½ Stunden später nach vollständiger Stilllegung der Anlage statt. Die Folge der Ereignisse stand demzufolge in keinem wie auch immer gearteten Zusammenhang mit zuvor bei anderen Produzenten aufgetretenen und bekannten Unglücksfällen, bei denen Fehlreaktionen entweder während der Synthese durch Überhitzung oder bei Anwendung anderer Verfahrensbedingungen aus bisher ungeklärten Gründen stattgefunden hatten.

Es lag daher im allgemeinen Interesse, die Unfallursache eingehend zu untersuchen, um einerseits abzuklären, ob die zum Zeitpunkt des Unfalls verfügbaren Kenntnisse über die Verfahrensbedingungen und die Stoffeigenschaften ausreichend waren, um thermisch instabile Situationen auszuschliessen. Andererseits sollten die Aufklärungsarbeiten Auskunft über den Unfallablauf geben, um im Sinne der allgemeinen Unfallverhütung ähnliche Vorkommnisse in der Zukunft zu verhindern.

II. Das Produkt

2,4,5-Trichlorphenol (TCP) wird seit mehr als 60 Jahren industriell hergestellt. Zuerst wurde es hauptsächlich als Farbstoffzwischenprodukt, von den 40er Jahren an in immer grösserem Ausmass als Zwischenprodukt zur Herstellung des Herbizids 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,5-T) verwendet. Daneben hat TCP im Verlauf der letzten 25 Jahre eine zunehmende Bedeutung als Zwischenprodukt zur Herstellung von Hexachlorophen, einem Bakteriostatikum von grosser Anwendungsbreite bekommen.



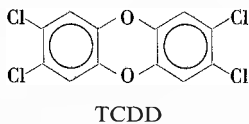
Hexachlorophen

In der Givaudan-Gruppe wird TCP ausschliesslich zur Herstellung von Hexachlorophen verwendet. Die zur Herbizidherstellung verwendete Qualität des TCP ist für

die Herstellung von Hexachlorophen ungeeignet, da gewisse Verunreinigungen in das Endprodukt eingeschleppt werden. Eine Eigenproduktion von TCP innerhalb der Firmengruppe war daher notwendig geworden. Das Produkt wurde in der *Icmesa*, einer Tochtergesellschaft der Givaudan, in Meda bei Mailand hergestellt. Die *Icmesa* betrieb mit etwa 160 Mitarbeitern ein Herstellungs- und Verkaufsprogramm von Zwischen- und Endproduktion auf dem Riechstoff- und Pharmagebiet. Das TCP stellte etwa 5% der Gesamtproduktion der *Icmesa* dar. Zwischen 1970 und 1976 wurden etwa 370 t TCP hergestellt, davon etwa 280 t in den Jahren 1975 und 1976. Im Vergleich zu anderen Herstellern und zu den für die Synthese von 2,4,5-T notwendigen Mengen an TCP war die TCP-Produktion der *Icmesa* unbedeutend.

III. Das Nebenprodukt

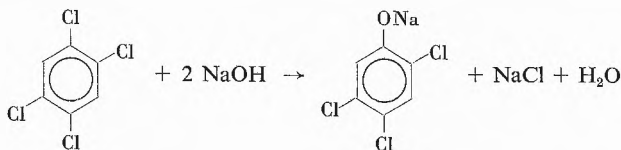
Bei der Herstellung von TCP entsteht, neben einer Reihe von Folgeprodukten, das hochgiftige 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzo-p-dioxin (TCDD), auch als Dioxin bekannt.



TCDD entsteht in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur normalerweise in sehr kleinen Mengen, die in der Größenordnung von einigen ppm bis maximal 10 ppm liegen. TCDD ist für einige Tiere, wie Meerschweinchen, Ratte, Maus, Kaninchen ohne weiteres in sehr kleinen Mengen tödlich. Für andere Tierspezies sind verhältnismässig grosse Mengen notwendig, um den Tod hervorzurufen. Was den Menschen betrifft, so konnte bei den in den letzten 30 Jahren bekanntgewordenen über tausend Fällen von Dioxin-Vergiftungen in keinem Falle ein tödlicher Ausgang auf die Vergiftung zurückgeführt werden.

IV. Das Herstellungsverfahren

TCP wird durch alkalische Hydrolyse von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol bei Temperaturen zwischen 140 und 170 °C hergestellt. Dabei entsteht als erstes Produkt Natrium-2,4,5-trichlorphenolat:



Die Reaktion wird in Gegenwart eines Lösungsmittels wie Äthylenglykol oder Methanol durchgeführt, wobei im Fall des Äthylenglykols Xylol zur azeotropen Entfernung des gebildeten Wassers zugegeben wird.

Nach Ende der Reaktion besteht das im Kessel vorhan-

dene Produktgemisch aus Natrium-2,4,5-trichlorphenolat, Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Natriumchlorid, überschüssigem Natriumhydroxid und Xylol. Äthylenglykol und Xylol werden durch Destillation entfernt, worauf das Gemisch mit Wasser verdünnt und anschliessend sauer gestellt wird, um das Roh-TCP abzuscheiden. Dieses wird gewaschen und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Das so erhaltene gereinigte TCP enthält sehr geringe Mengen TCDD (Maximum 10 ppb bzw. 0,3% des total gebildeten TCDD). Die Hauptmenge TCDD befindet sich im Destillationsrückstand, der der Verbrennung bei geeigneter Temperatur zugeführt wird, wobei das TCDD thermisch abgebaut wird.

V. Das Icmesa-Verfahren

Das im vorigen Kapitel beschriebene Verfahren wurde bei *Icmesa* verwendet. Nach langen und eingehenden Untersuchungen zur Identifizierung von möglichen Gefahrenpunkten des Verfahrens wurde Äthylenglykol als Lösungsmittel gewählt. [1, 2]. Bei der Verwendung von Methanol als Lösungsmittel muss die Reaktion in einem geschlossenen Behälter unter Druck ausgeführt werden. Unter solchen Bedingungen war die Gefahr einer exothermen Reaktion bei niedrigen Temperaturen, verbunden mit einem schnellen unkontrollierbaren Druckanstieg, besonders gross, wie einige zuvor aufgetretene Unfälle aufzeigten (Monsanto 1949, BASF 1953, Dow 1960, Phillips-Duphar 1963). In diesen Fällen wurde das Methanol-Verfahren durchgeführt und in der Folge konnten die Unfallursachen nicht vollständig aufgeklärt werden [3, 4, 5].

Beim Äthylenglykol-Verfahren waren zwei Unfälle bekannt, wobei bei einem die Ursache in der falschen Beschickung des Reaktionskessels zu suchen war und mit dem verwendeten Lösungsmittel nichts zu tun hatte (*Hooker* [6]). Der andere Unfall konnte mit grosser Wahrscheinlichkeit auf einen Fehler im Kontrollsystem der 300 °C Ölheizung der Installation zurückgeführt werden (*Coalite* [7]). Diese beiden Unfälle standen demzufolge in keinem Zusammenhang mit dem verwendeten chemischen Verfahren und mit dem Lösungsmittel Äthylenglykol.

Darüber hinaus waren im Falle der *Icmesa* keine Hinweise auf thermische Instabilität des Reaktionsgemisches bei den beschriebenen Verfahrensbedingungen während der Pilotierungsphase erhalten worden.

VI. Die Anlage

Die bei *Icmesa* verwendete Anlage zur Herstellung von TCP ist in ihren grossen Zügen in Abb. 1 skizziert.

Sie bestand aus einem mit einem Rührwerk versehenen Reaktionsgefäss aus rostfreiem Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl mit einem Volumen von 10000 Liter. Das Gefäss konnte, je nach Bedarf, mit Dampf geheizt oder mit Wasser gekühlt werden.

Um die kritische Temperatur und somit die Gefahr

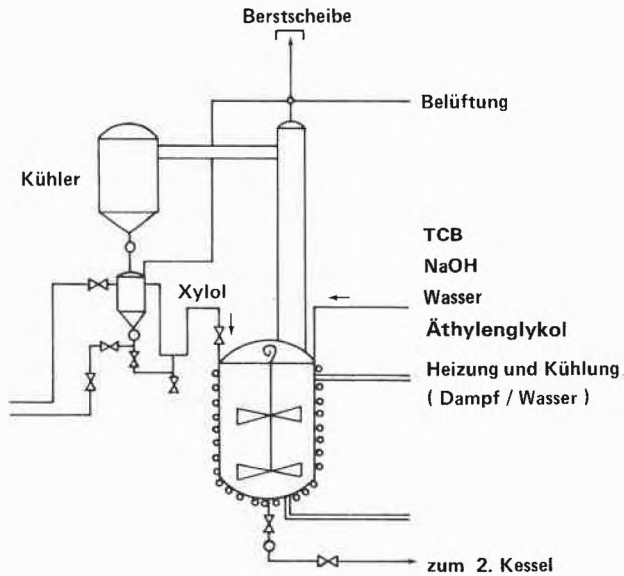


Abb. 1: Installation zur Herstellung von 2,4,5-TCP

exothermer Reaktionen bei 230 °C [8] auszuschliessen, wurde für die Beheizung des Reaktionsgemisches Dampf mit einem Druck von 12 bar verwendet. Damit war es unmöglich, bei einer Sättigungstemperatur von 188 °C, Temperaturen von mehr als 180 °C im Kesselinnern zu erreichen. Darüber hinaus konnte die Anlage in schneller Folge auf Kühlung umgeschaltet und eventuell auftretende Temperaturanstiege ohne Verzug aufgefangen werden.

Darüber hinaus wies die Anlage noch folgende Sicherheitssysteme auf: Ein überdimensionierter Kühler gab die Möglichkeit, stark und schnell zu kühlen. Am Ende der Entlüftung zur Aussenatmosphäre war ein Hilfskühler angebracht, der zur Abscheidung eventuell noch vorhandener Dämpfe diente. Vor allem jedoch bestand die Möglichkeit, im Notfall etwa 3000 Liter Wasser in den Reaktionskessel einzuspeisen und dadurch das Gemisch selbst zu kühlen und die chemische Reaktion abubrechen.

Die Anlage war mit einer Berstscheibe (3,8 bar) ausgerüstet, deren Zweck die Vermeidung von Druckaufbau während der anfänglichen Prozessphase durch Verstopfen der Installation mit sublimiertem Tetrachlorbenzol oder während der Produktüberführung mit Pressluft nach dem Reaktionsende war.

VII. Der Unfall

Am 9. Juli 1976 wurde die Durchführung eines normalen Produktionsansatzes unter den üblichen und vorgeschriebenen Verfahrensbedingungen angeordnet:

Eingesetzte Mengen:

1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	2000 kg
NaOH	1050 kg
Äthylenglykol (EG)	3300 kg
Xylol	600 kg

Das Verfahren sollte in folgenden Zeitabschnitten durchgeführt werden:

Beschickung	1 h
Reaktion	6–8 h
Destillation des Lösungsmittels	3–4 h
Wasserzugabe	15 min
Gesamtdauer	11–14 h

Der Beginn des Ansatzes wurde auf Freitag, 9. Juli 1976 um 16.00 Uhr festgelegt. Damit standen die notwendigen 14 Stunden bis zum Schichtende am folgenden Samstagmorgen, 10. Juli 1976, um 6.00 Uhr zur Verfügung. Das Schichtende bedeutete gleichzeitig den Betriebsschluss für das Wochenende, während dem in der Icmesa nicht gearbeitet wurde. In der Abb. 2 sind der zeitliche Verlauf dieses Ansatzes und die jeweils erreichten Temperaturen angegeben.

Beim normalen Verfahren, für das die notwendige Zeit vorhanden gewesen wäre, (— · — · —) wären kurz vor dem Schichtende und wie vorgesehen ca. 50% des eingesetzten Äthylenglykols destilliert gewesen. Daraufhin wäre durch die Zugabe von 3000 Liter Wasser die Reaktion definitiv abgebrochen und die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 50–60 °C erniedrigt worden.

Am 10. Juli 1976 sind jedoch nur ungefähr 500 kg Äthylenglykol destilliert worden (etwa 15%), womit der grösste Teil des eingesetzten Äthylenglykols im Kessel verblieb. Gegen 5.00 Uhr wurde die Destillation unterbrochen und die Heizung abgestellt. 15 Minuten später wurde dann auch die Rührung des Kessel unterbrochen (—). Die Wasserzugabe fand nicht statt und die zuletzt im Kessel gemessene Temperatur betrug 158 °C. Die Temperaturregistrierung wurde ebenfalls abgestellt und die Anlage blieb daraufhin nach dem Schichtende während etwa 6 1/2 Stunden ohne Überwachung. Um 12.37 Uhr desselben Tages brach die Berstscheibe, unter Ausstossung einer Aerosol-Wolke aus dem Reaktionsgefäss. Die in schneller Folge eingeschaltete Kühlung des Kessels beendete das Entweichen der Wolke und führte im Verlaufe mehrerer Stunden zur Rückkehr zu normalen Temperaturen. Die obere Grenze der daraufhin wieder eingeschalteten Temperaturregistrierung zeigte, dass der Kesselinhalt über 200 °C erhitzt worden war. Der gesamte Verfahrensablauf vom 10. Juli 1976 entsprach nicht dem im Betriebsverfahren vorgesehenen Vorgehen. Das weitere Geschehen, insbesondere die bedauerlichen Konsequenzen für die von der Aerosol-Wolke betroffene Bevölkerung und Umgebung sowie die in der Folge eingeleiteten Massnahmen zur Schadensregulierung, ist von den Informationsmedien und der Fachpresse wie selten zuvor nach einem Chemieunfall behandelt worden.

VIII. Mögliche Unfallursachen

Ganz allgemein kann der Seveso-Unfall nicht mit den zuvor bei anderen Herstellern aufgetretenen Ereignissen

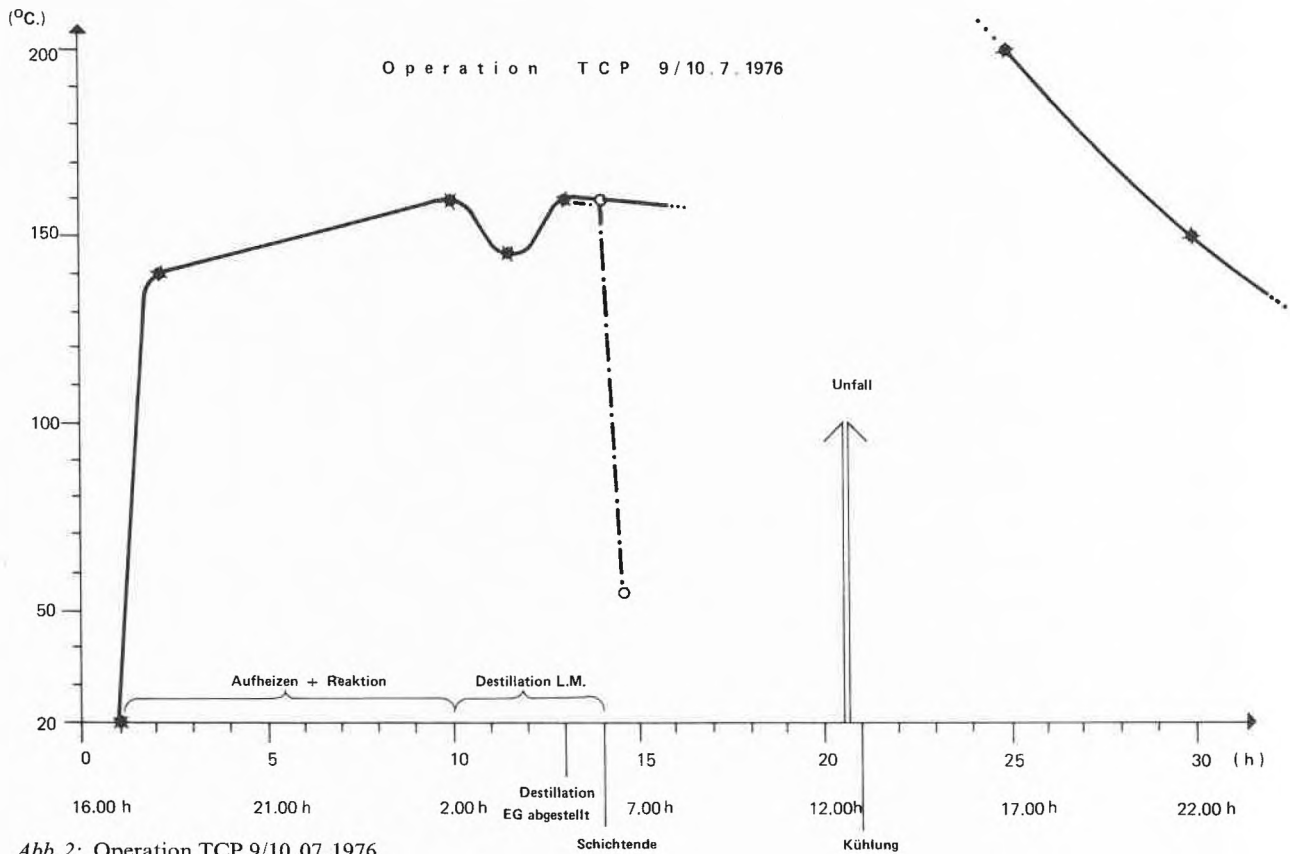


Abb. 2: Operation TCP 9/10.07.1976

verglichen werden. Im Gegensatz zu allen früheren Unfällen fand er nicht während der chemischen Reaktion, sondern mehr als 7 Stunden später statt. Er kann auch nicht mit früher vorgefallenen Produktionszwischenfällen verglichen werden, da im Gegensatz zu allen anderen Herstellern ein Auftreten von Chloracne, dem eindeutigen Indikator für eine TCDD-Exposition, beim Personal von *Icimesa*, *Givaudan* und *Roche* nie festgestellt wurde. Thermische Instabilitäten des Reaktionsgemisches wurden während der langdauernden und intensiven Untersuchungen bei *Givaudan* und *Roche* in Laboratorium und Pilotanlage vor der Produktionsaufnahme nicht festgestellt. Darüber hinaus war es unmöglich, die Unfallbedingungen im Anschluss an den Unfall zu reproduzieren. Auch beim Vergleich des *Icimesa*-Verfahrens mit dem chemisch ähnlichen *Coalite*-Verfahren [9, 10, 11, 12] lässt sich kein einleuchtender Grund für den Unfall finden. Die Verwendung von Dampf anstelle der erwähnten Ölheizung schliesst das Erreichen der als gefährlich bekannten Temperatur von 230°C aus [8]. Darüber hinaus war nur wenig Äthylenglykol entfernt worden. Reaktionsmöglichkeiten von Äthylenglykol in alkalischem Medium unter Bildung von Glykolat und Natriumoxalat konnten unter den gegebenen Bedingungen ebenfalls ausgeschlossen werden. Das gleiche gilt für die Zersetzung von Chlorphenolaten und Chlorphenolen. In zwei Patenten wird auf die Möglichkeit gefährlicher

Situationen bei der Herstellung von TCP hingewiesen [13, 14]. Die experimentelle Überprüfung konnte die angegebenen Gefahrenmomente nicht bestätigen. Ausserdem handelt es sich in beiden Fällen um die eigentliche Reaktionsphase des Verfahrens, und nicht um Probleme der Lagerung des Produkts der bereits zu Ende geführten Reaktion.

Obwohl das am Unfalltag angewendete Vorgehen, das Reaktionsgefäss ohne Wasserzugabe und nach teilweiser Entfernung des Äthylenglykols ohne Rührung und Kühlung stehen zu lassen, ungewöhnlich war, gab der damalige Kenntnisstand keinen Hinweis darauf, dass eine gefährliche Situation entstehen konnte. Ausserdem konnte nach der klassischen Theorie angenommen werden, dass die im oberen, nicht benetzten Teil des Reaktionsgefässes zur Verfügung stehende Wärmemenge das Reaktionsgemisch durch freie Konvektion innerhalb des Gefässes um nicht mehr als etwa 2°C erwärmen konnte. Das Problem beim Erforschen der Ursache des Unfalls und seines Ablaufs lag demzufolge darin, dass man eine Erklärung dafür finden musste, auf welche Art und Weise die Temperatur des Reaktionsgemisches von etwa 160°C auf 230°C steigen konnte.

IX. Ursache und Ablauf des Unfalls

Eingehende Untersuchungen der thermischen Stabilität von Natrium-2,4,5-trichlorphenolat enthaltenden Gemi-

schen mit den heute zu Verfügung stehenden Methoden und Apparaten haben das Vorhandensein schwach exothermer Reaktionen schon bei Temperaturen ab etwa 180 °C aufgezeigt [15, 16, 17, 18]. Die Untersuchungen ergaben jedoch ebenso, dass das Reaktionsgemisch, wie es am Unfalltag vorlag, eine Temperatur von 190 bis 200 °C benötigte, um nennenswerte thermische Effekte im Verlaufe von 7 Stunden zu zeigen (dies war die Zeit zwischen dem Abstellen der Installation und dem Unfall). Ausserdem konnte gezeigt werden, dass das Reaktionsgemisch bei 160 °C für eine adiabatische Selbsterwärmung um 10 bis 20 °C, das heisst bis etwa 170 bis 180 °C, etwa 4 bis 10 Tage benötigt.

Daraufhin wurde eine, über die Untersuchung der thermischen Stabilität des Reaktionsgemisches hinausgehende Prüfung der allgemeinen thermischen Aspekte des Systems bestehend aus der Installation des Reaktionsgefässes und seinem Inhalt aufgenommen. Diese Untersuchungen ergaben, dass bei fehlender Rührung die Wärmemenge, die vom oberen, nicht vom Reaktionsgemisch benetzten Teil der Gefässwand in den unteren, vom Gemisch benetzten weniger warmen Teil der Gefässwand fliesst, sich nicht gleichmässig auf das Gemisch verteilt, wie dies nach der klassischen Theorie und Berechnung anzunehmen war. Diese Wärmemenge sammelt sich vielmehr in einer oberen Schicht, die etwa einem Zehntel der Gesamthöhe des Gefässinhalts entspricht, und die durch diesen Wärmefluss auf etwa 190 bis 200 °C erwärmt werden konnte [19, 20].

In der Folge setzen in dieser oberen Schicht des Reaktionsgefässes die damals unbekannt exothermen Reaktionen, deren chemische Natur zur Zeit noch untersucht wird, ein. Sie bewirken in der Folge ein weiteres ansteigen der Temperatur, bis diese 230 °C erreicht, worauf die schon in der Literatur vor 1976 beschriebenen bekannten exothermen Reaktionen einsetzen [8]. Diese führen zu einer Zunahme des Drucks und schliesslich zum Bruch der Berstscheibe und zum Ausströmen eines Teils des Reaktorinhalts.

Demnach war die, zum Zeitpunkt des Unfalls unbekannt und durch die Gegebenheiten der Verfahrensunterbrechung begünstigte Wärmeübertragung auf einen Teil des Reaktorinhalts notwendig, um dort die damals ebenfalls noch unbekannt exothermen Reaktionen auszulösen [15, 16, 17, 18]. Von diesem oberen Teil des Reaktorinhalts griff die Wärmeentwicklung dann im Verlaufe mehrerer Stunden allmählich auf das gesamte Reaktionsgefäss über und führte so zum Unfall.

Diese Dynamik steht in keinem Zusammenhang mit allen vor dem Seveso-Unfall aufgetretenen und bekannten Ereignissen. 1976 zum Zeitpunkt des Unfalls, war ein solcher Ablauf der chemischen Wissenschaft unbekannt und unvorhersehbar.

Die beschriebenen Ergebnisse unserer Untersuchungen wurden in folgendem Rahmen bereits vorgetragen:

- DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparateswesen, Frankfurt, 1980
- SCI, Society of Chemical Industry, London, 1981
- Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Erlangen, 1981
- Chemische Gesellschaft Zürich, 1981

Wir bedanken uns bei diesen Institutionen für die wertvollen Diskussionen.

Wir danken ebenso Prof. *P. Pino*, ETH Zürich, Prof. *I. Pasquon*, Politecnico di Milano und Prof. *T.G. Theofanous*, Purdue University, West Lafayette, für die zahlreichen und wertvollen Anregungen und Diskussionen.

Literatur

- 1 *Givaudan*, U. S. Pat. 2,509,245 (1950).
- 2 *Icemesa*, Verfahrensvorschrift (1971).
- 3 *G. Ferraiolo*: *Chimica e Industria*, 61, 108 (1979).
- 4 *J. J. Carberry*: *Chimica e Industria*, 61, 866 (1979).
- 5 *J. J. Stevens*: *Chem. and Ind.*, 564 (1980).
- 6 *Hooker*: private Mitteilung.
- 7 *Coalite*: private Mitteilung.
- 8 *M. H. Milnes*: *Nature* 232, 395 (1971).
- 9 *M. H. Milnes*: *Chemical Processing* (February), 9 (1973).
- 10 *G. May*: *Brit. J. Ind. Med.* 30, 276 (1973).
- 11 *Coalite*: *Brit. Pat.* 1,045,298 (1966).
- 12 *Coalite*: *Brit. Pat.* 1,316,277 (1973).
- 13 *Monsanto*: U. S. Pat. 3,055,950 (1962).
- 14 *E. B. Michaels*: *Brit. Pat.* 1,266,318 (1969).
- 15 *C. M. Salomon*: *Chimia* 36, 133 (1982)
- 16 *H. Künzi*, *Chimia*, Ausgabe 4/82.
- 17 *A. Girelli* und *P. Cardillo*: *Chimica e Industria* 62, 651 (1980).
- 18 *G. Ferraiolo*: *Chimica e Industria* 63, 687 (1981).
- 19 *T. G. Theofanous*: *Nature*, 291, 640 (1981).
- 20 *T. G. Theofanous*, The physicochemical origins of the Seveso accident Pt. I, zur Veröffentlichung eingereicht beim *Chem. Eng. Science*.

J. Sambeth

geboren 1932, hat 1958 sein Studium an der Universität Heidelberg als Dr. rer. nat. abgeschlossen.

Es folgte eine zweijährige Tätigkeit als Post-Doctorate an der Universität London. Nach mehrjähriger Tätigkeit am Battelle-Institut Genf trat er bei der Givaudan S. A., Genf, ein, wo er seit 1970 die Stelle des Technischen Leiters innehat.

Anmerkung der Redaktion: Nebst der Arbeit von C. M. Salomon in diesem Heft, wird in der nächsten Ausgabe ein zusätzlicher Beitrag zum angesprochenen Thema erscheinen. (H. Künzi: Thermische Sicherheitsuntersuche eines Natrium-2,4,5-Trichlorphenolat-Reaktionsgemisches.)

Untersuchung der thermischen Stabilität von Natrium-2,4,5-Trichlorphenolat enthaltenden Gemischen durch Differentialthermoanalyse

Christian M. Salomon

Givaudan S. A., Chemin de la Parfumerie 4, CH-1214 Vernier-Genève, Schweiz

Abstract

The accident at Seveso did not take place in the course of the chemical reaction, but approximately 7 hours after the synthesis was complete. So, in order to clarify the cause of the accident, a model reaction mixture, with the composition the reactor content was supposed to have before the accident, was prepared in the laboratory by hydrolyzing 1,2,4,5-tetrachlorobenzene with sodium hydroxyde in ethyleneglycol. The thermal stability of this model mixture, of its components and their mixtures, was investigated in the first place using differential thermal analysis. The data showed unknown slight exothermic phenomena in the trichlorphenate model mixture from 180°C. A thermokinetic evaluation of the first two exothermic effects made it possible for induction times to be calculated on the basis of the theory of heat explosion.

From these investigations it is clear that the slight exothermic effect detected cannot solely have been the cause of the accident.

1. Einführung

Der Störfall in Seveso stellt einen Sonderfall in der Reihe der Unfälle bei der Herstellung von 2,4,5-Trichlorphenol dar: Er fand nicht während der Durchführung der chemischen Reaktion statt, sondern ca. 7 Stunden nach Unterbrechung der Destillation und Abstellen der Heizung [1]. Zum Zeitpunkt des Störfalls war lediglich bekannt, dass exotherme Phänomene im Reaktionsgemisch bei Temperaturen von ca. 230°C unter bestimmten Bedingungen auftreten können [2]. Um die Ursachen des Störfalls abzuklären, wurde daher die Hypothese aufgestellt, dass sich ein schwacher exothermer Vorgang, der mit den üblichen Methoden nicht nachweisbar war, entwickelt hatte. Folglich wurde die thermische Stabilität eines Natrium-2,4,5-trichlorphenolat-Modellreaktionsgemisches, seiner Bestandteile sowie deren Gemische an erster Stelle durch Differentialthermoanalyse mit einem modernen und empfindlichen Gerät untersucht.

2. Experimentelles

Mitbearbeitet von P. Goy und B. Grazioli

Die DTA-Kurven wurden mit Hilfe eines Thermoanalytensystems¹ aufgenommen. Der Temperaturbereich dieses Gerätes erstreckt sich von -170 bis 550°C und seine Empfindlichkeit liegt bei 15 $\mu\text{V}/\text{mW}$ [3,4,5]; das entspricht ca. 5 mW/g Messprobe [6]. Durch Verwendung eines Tischrechners² konnten die Messdaten automa-

tisch ausgewertet werden. Die meisten Messungen wurden mit Hochdrucktiegeln aus Nimonic 80A, die bis zu 100 bar Innendruck aushalten, durchgeführt. In Einzelfällen wurden Gold- oder Glastiegel verwendet. Die DTA-Kurven wurden mit einer Probeneinwaage von 50 oder 300 mg sowohl unter dynamischen (Heizrate: 0,5 oder 2,5 K/min) als auch unter isothermen Bedingungen aufgenommen.

Die thermokineticen Auswertungen wurden unter dynamischen Bedingungen mit vollständiger oder partieller Aufnahme der DTA-Kurve durchgeführt [7]. Die Auswertung erfolgte automatisch durch den Tischrechner nach der von Mettler¹ entwickelten Methodik [8].

Herstellung eines Modellreaktionsgemisches: Eine Mischung von 100 g (0,46 mol) 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol, 52 g (1,3 mol) Natriumhydroxid, 165 g (2,66 mol) Äthylenglykol und 20 g Xylol wurden während 4 Stunden von 140 bis 170°C unter ständiger Abscheidung von Wasser erwärmt. Dann wurden Xylol und 12–15% des eingesetzten Äthylenglykols abdestilliert. Die erhaltene Reaktionsmischung hatte die folgende Zusammensetzung: 40% Natrium-2,4,5-trichlorphenolat, 6% Natriumhydroxid (als freies NaOH oder Natriumäthylenglykolat), 30% Äthylenglykol (als freies Äthylenglykol oder als Natriumäthylenglykolat), 11% Natriumchlorid sowie 13% Di- und Polyäthylenglykole sowie andere hochsiedende Verbindungen.

Alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien waren technische Produkte.

3. Thermische Stabilität der reinen Bestandteile und deren Gemische

Zuerst wurden die reinen Bestandteile der 2,4,5-Trichlorphenolat-Reaktionsmischung thermoanalytisch untersucht (Tabelle 1).

Reines 2,4,5-Trichlorphenol zeigte unter dynamischen Bedingungen einen leichten exothermen Effekt ab 278°C und war unter isothermen Bedingungen bis 220°C thermisch stabil. Reines Natrium-2,4,5-trichlorphenolat war bis 230°C stabil. Reines Äthylenglykol zeigte keine thermischen Phänomene bis 300°C, während mono-Natrium-äthylenglykolat einen schwachen exothermen Vorgang über 200°C aufwies.

Da mit keinem der Bestandteile signifikante exotherme Effekte unterhalb 220°C erfasst werden konnten, wurde das thermische Verhalten der Gemische untersucht.

Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Bemerk-

¹ (TA-2000 B) Mettler Instrumente AG, 8606 Greifensee-Zürich

² (HP 9815A) Hewlett-Packard (Schweiz) AG, 47 Avenue Blanc, 1202 Genève

Tabelle 1: Differentialthermoanalyse der reinen Bestandteile und deren Gemische

Bestandteil	Heizrata (K/min)	Erster exothermer Peak		Zweiter exothermer Peak	
		Anfang	Maximum	Anfang	Maximum
2,4,5-Trichlorphenol (TCP)	0,2 isotherm	278 °C 220 °C	290 °C –	– –	– –
TCP-Natriumsalz (TCPNa)	0,5 isotherm	230 °C 230 °C	265 °C –	– –	– –
Äthylenglykol (ETG)	0,5	keine	–	–	–
ETG-Mononatriumsalz (ETGNa)	0,5	200 °C	250 °C	–	–
TCPNa + NaOH (88 + 12 Gew.-%)	0,5	165 °C	228 °C	238 °C	268 °C
(70 + 30 Gew.-%)	0,5	165 °C	195 °C	220 °C	229 °C
TCPNa + NaOH + ETG (53 + 7 + 40 Gew.-%)	0,5	180 °C	228 °C	239 °C	250 °C
ETGNa + NaOH (66 + 34 Gew.-%)	0,5	205 °C	280 °C	–	–
ETG + NaOH (70 + 30 Gew.-%)	0,5	230 °C	285 °C	–	–
TCPNa + ETGNa (88 + 12 Gew.-%)	0,5	165 °C	228 °C	238 °C	268 °C
TCPNa + ETGNa + ETG (70 + 10 + 20 Gew.-%)	0,5	180 °C	225 °C	232 °C	261 °C

kenswert ist, dass die Starttemperatur der exothermen Effekte tiefer bei den trockenen Gemischen als bei den Äthylenglykol enthaltenden Gemischen liegt.

Die thermoanalytische Untersuchung der Bestandteile des Trichlorphenolat-Reaktionsgemisches sowie deren Gemische zeigte, dass ab ungefähr 180 °C (ab ungefähr 165 °C für die Gemische von Natriumtrichlorphenolat mit Natriumhydroxid oder Natriumäthylenglykolat) thermische Effekte erfassbar werden. Die beobachteten exothermen Phänomene waren aber unterhalb 200 °C kaum bemerkbar. Diese Ergebnisse haben uns veranlasst, die thermische Stabilität eines Modellreaktionsgemisches genauer zu untersuchen.

4. Thermische Stabilität eines Trichlorphenolat-Modellreaktionsgemisches

Das Trichlorphenolat-Modellreaktionsgemisch wurde im Labor aus 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol gemäss der Icmesa-Vorschrift hergestellt (s. Experimentelles). Am Ende der Reaktion wurden 12–15 % des eingesetzten Äthylenglykols abdestilliert, so dass das Modellgemisch eine ähnliche Zusammensetzung hatte wie diejenige, die am Tage des Störfalls im Reaktor vermutlich vorhanden war.

Bei einer Heizrate von 0,5 K/min begann im Hochdrucktiegel ein erster exothermer Effekt bei 185 °C mit einem Maximum bei 234 °C (Tabelle 2). Ein zweiter exothermer Peak wurde bei 256 °C sichtbar, bevor der erste zu Ende ging, und hatte ein Maximum bei 266 °C; er wurde bei ca. 290 °C durch einen dritten gefolgt, der nicht weiter untersucht wurde. In Abb. 1 wird die DTA-Kurve als Wärmestrom (in mW/g) in Funktion der programmierten Tem-

peratur (T_p , in °C) gezeigt. Bei einer Heizrate von 2,5 K/min sah die DTA-Messkurve ähnlich aus, nur wurden die Peak-Anfangstemperaturen nach oben verschoben, eine Erscheinung [9, 10], die wir auch mit anderen Substanzen beobachtet haben.

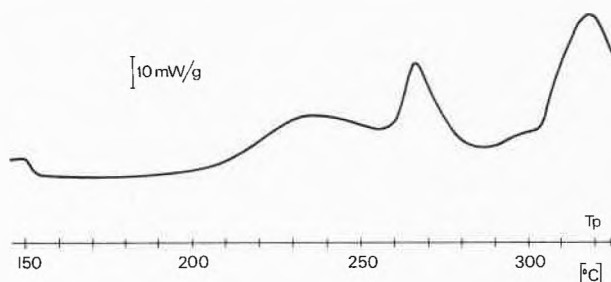


Abb. 1: DTA-Messkurve des Trichlorphenolat-Reaktionsgemisches unter dynamischen Bedingungen (0,5 K/min)

Messkurven unter isothermen Bedingungen werden in Abb. 2 gezeigt (Wärmestrom in mW/g als Funktion der Zeit in Stunden): Bei 160 °C war das Modellreaktionsgemisch über Nacht thermisch stabil. Bei 180 °C wurde nur ein schwacher exothermer Effekt erfasst, der bei 200 °C deutlicher wurde. Bei 230 °C wurde nach 15 Stunden der zweite exotherme Vorgang sichtbar.

Der Sauerstoff und das Tiegelmaterial haben keinen signifikanten Einfluss auf die exothermen Phänomene, was die unter Sauerstoff oder in Glas- und Goldtiegeln gemessenen Kurven beweisen. Die Zersetzungsanfangstemperatur nimmt mit zunehmendem Gehalt an Äthylenglykol ab (Tabelle 2).

Die Messung der Reaktionswärme, die dem ersten exothermen Peak entspricht, ergab 125 J/g Reaktionsge-

Tabelle 2: Thermische Stabilität des Trichlorphenolat-Modellreaktionsgemisches

Zusammensetzung: ca. 40 Gew.-% Natrium-2,4,5-trichlorphenolat
 ca. 6 Gew.-% Natriumhydroxid (als freies NaOH oder Natriumäthylenglykolat)
 ca. 30 Gew.-% Äthylenglykol (als freies Äthylenglykol oder Natriumäthylenglykolat)
 ca. 11 Gew.-% Natriumchlorid
 ca. 13 Gew.-% Di- und Polyäthylenglykole sowie andere hochsiedende Verbindungen

Abdest. Äthylenglykol (% des angesetzten Äthylenglykols)	DTA-Messbedingungen		Erster exothermer Peak		Zweiter exothermer Peak	
	Heizrate	Tiegel *	Anfang	Maximum	Anfang	Maximum
0	isotherm	HD	210 °C	–	–	–
12–15	0,5 K/min	HD	185 °C	234 °C	256 °C	266 °C
12–15	2,5 K/min	HD	198 °C	253 °C	275 °C	289 °C
12–15	2,5 K/min	HD (O ₂)	200 °C	256 °C	270 °C	288 °C
12–15	isotherm	HD	180 °C	–	–	–
12–15	0,5 K/min	Glas	190 °C	235 °C	248 °C	268 °C
12–15	0,5 K/min	Gold	180 °C	–	–	–
25	0,5 K/min	HD	175 °C	224 °C	243 °C	258 °C
45	0,5 K/min	HD	170 °C	217 °C	236 °C	255 °C

* HD = Hochdrucktiegel aus Nimonic 80A

Reaktionswärme des ersten exothermen Vorgangs: 125 J/g (dynamisch); 105 J/g (isotherm bei 210 °C)

Reaktionswärme des zweiten exothermen Vorgangs: 240 J/g (isotherm bei 220 °C)

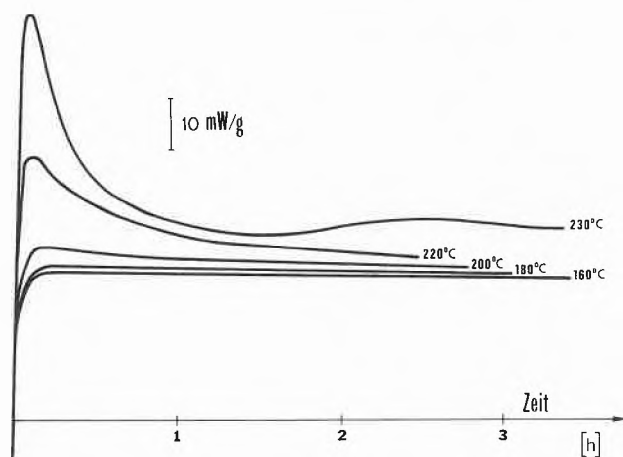


Abb. 2: DTA-Messkurve des Trichlorphenolat-Reaktionsgemisches unter isothermen Bedingungen

misch unter dynamischen Bedingungen und 105 J/g Reaktionsgemisch unter isothermen Bedingungen bei 210 °C. Dem zweiten exothermen Peak (gemessen unter isothermen Bedingungen bei 220 °C) entspricht eine Reaktionswärme von 240 J/g Reaktionsgemisch.

Unsere Messdaten zeigen, dass im Trichlorphenolat enthaltenden Modellreaktionsgemisch, gleich wie in seinen Bestandteilen und deren Gemischen (s. Abschnitt 3), ab ungefähr 180 °C schwache thermische Effekte erfassbar werden. Diese Beobachtung macht den wesentlichen Unterschied mit den früheren Literaturbefunden aus, bei denen exotherme Phänomene in Gegenwart von Äthylenglykol erst ab 230 °C festgestellt worden waren [2].

5. Thermokinetische Auswertung

Da im Prinzip die früher unbekannt, schwachen exothermen Phänomene die Ursachen des Störfalles nicht zu erklären vermochten, wurden die zwei ersten exothermen Peaks in der DTA-Kurve des Trichlorphenolat-Reak-

tionsgemisches näher untersucht und thermokinetisch ausgewertet.

Mit dem Begriff «Thermokinetik» werden physikalische Methoden zur Verfolgung des zeitlichen Ablaufes chemischer Reaktionen bezeichnet, bei denen die Wärmeerzeugung als Mass für den Umsatz dient [11]. Eine dynamische DTA-Messkurve liefert für jede Temperatur (T) den zugehörigen Wärmestrom (\dot{q}), der der Reaktionsgeschwindigkeit proportional ist sowie das Verhältnis der partiellen (ΔH_i) und der totalen (ΔH_R) Reaktionswärme, das ein Mass für den Umsatz ist.

Bei diesem Verfahren wird stets ein Bruttowärmeeffekt gemessen, der durch Überlagerung aller im Reaktionsgefäß ablaufenden, exothermen und endothermen Prozesse zustandekommt und der nicht ohne weiteres ein Mass für die Konzentration eines bestimmten Reaktionsproduktes darstellt.

Für die Auswertung der betrachteten exothermen Peaks wurde als erste Näherung ein vereinfachtes Modell [5] angenommen: Das Reaktionsgemisch soll sich wie eine Substanz A verhalten, die unter Wärmeerzeugung zu Produkten reagiert. Nach diesem Modell kann die Reaktionsgeschwindigkeit nach den bekannten kinetischen Zeitgesetzen und nach dem Arrhenius-Gesetz geschrieben werden:

$$\frac{dX_A}{dt} = k_o \cdot C_{A_o}^{n-1} (1 - X_A)^n \cdot \exp(-E_A/RT) \quad (1)$$

$$k_o \cdot C_{A_o}^{n-1} = k_o' \quad (2)$$

Jeder Änderung des Umsatzes entspricht eine Änderung der Reaktionswärme (ΔH_i). Die Reaktionsgeschwindigkeit kann also als Funktion des Wärmestroms (\dot{q}) und der totalen Reaktionswärme (ΔH_R) ausgedrückt werden (Gleichung 3). Der Umsatz ist gleich dem Verhältnis

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{\dot{q}}{\Delta H_R} \quad (3)$$

der partiellen (ΔH_i) und der totalen (ΔH_R) Reaktionswärme, während der Ausdruck $(1-X_A)$ dem Verhältnis der residualen ($\Delta H_{Res} = \Delta H_R - \Delta H_i$) und der totalen (ΔH_R) Reaktionswärme gleich ist:

$$1 - X_A = 1 - \frac{\Delta H_i}{\Delta H_R} = \frac{\Delta H_{Res}}{\Delta H_R} \quad (4)$$

Nach Substitution in der Gleichung des kinetischen Zeitgesetzes (Gleichung 1) und Logarithmieren wird eine Gleichung mit drei Unbekannten erhalten (Gleichung 5), die durch multiple Regressionsanalyse [12] die kinetischen Parameter liefert.

$$\ln \frac{\dot{q}}{\Delta H_R} = \ln k_o' + \frac{1}{-RT} E_A + n \cdot \ln \frac{\Delta H_{Res}}{\Delta H_R} \quad (5)$$

Die Auswertung wird mit Hilfe eines Tischrechners automatisch durchgeführt, wobei mindestens 4 und maximal 20 Messpunkte benötigt werden [8].

Aus den nach dem Modell erhaltenen Reaktionsparametern können Reaktionszeiten für adiabatische Bedingungen nach der allgemein gültigen Gleichung [13] durch numerische Integration berechnet werden (Gleichung 6).

$$\frac{dT}{dt} k_o' \cdot (1 - X_A)^n \cdot \exp(-E_A/RT) \frac{\Delta H_R}{C_P} \quad (6)$$

Unter Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit kann eine Gleichung für die Induktionszeit (τ) nach der Theorie der Wärmeexplosion [13, 14] erhalten werden (Gleichung 7). Unter Induktionszeit verstehen wir die Zeit zwischen Beginn der thermischen Belastung und Ende der Reaktion.

$$\tau = \frac{C_P \cdot R \cdot T_o^2}{\Delta H_R \cdot k_o' \cdot E_A} \cdot \exp(E_A/RT) \quad (7)$$

5.1 Thermokinetische Auswertung des ersten exothermen Peaks

Nach diesem Modell wurden die kinetischen Parameter für den ersten exothermen Peak gemessen (Tabelle 3). Bei den zwei ersten Datengruppen wurde die Reaktionswärme durch andere DTA-Messungen bestimmt und die thermokinetische Auswertung am Peakmaximum beendet (sogenannte «Auswertung der unvollständigen DTA-Kurve» [7]). Bei den zwei letzten Messungen wurde der Peak vollständig aufgenommen und die Reaktionswärme bei der thermokinetischen Auswertung gemessen (sogenannte «Auswertung der vollständigen DTA-Kurve» [7], bei der aber die eigentliche kinetische Auswertung auch am Peakmaximum automatisch beendet wird).

Aus diesen Messdaten konnten für eine hypothetische Reaktion $A \rightarrow$ Produkte unter adiabatischen Bedingungen Reaktionszeiten berechnet werden (Tabelle 4). Die Werte der drei mittleren Kolonnen wurden durch nume-

Tabelle 3: Reaktionsparameter für den ersten exothermen Peak aus den DTA-Messkurven

DTA-Messbedingungen (Einwaage, Heizrate)	Reaktionswärme (J/g Reaktionsmischung)	Nach dem Modell berechnete Werte	
		E_A/R ($10^{-3} K$)	$\ln k_o'$
78–82 mg 2 K/min	124 ± 8	24,55 ± 0,71	41,31 ± 1,43
		23,35 ± 0,65	38,89 ± 1,30
82–86 mg 1 K/min	124 ± 8	23,95	40,1
		21,39 ± 2,43	34,95 ± 4,91
		26,26 ± 0,82	44,82 ± 1,67
79 mg 2 K/min	124 ± 8	23,57 ± 1,84	39,98 ± 3,75
		23,74	39,9
80 mg 2 K/min	105	24,24 ± 0,54	40,6 ± 1,1
		24,96 ± 1,72	42,2 ± 3,5

rische Integration der allgemein gültigen Gleichung erhalten, während die letzte Kolonne die nach der Theorie der Wärmeexplosion berechneten Induktionszeiten (τ) enthält. Zum Beispiel braucht es nach dem Modell, bei einer Starttemperatur von 160°C, 4–7 Tage, um eine Temperaturerhöhung der Reaktionsmasse von 10 K zu erreichen, bzw. 5–10 Tage für eine Temperaturerhöhung von 20 K. Bei der gleichen Starttemperatur ist die Wärmeentwicklung, die dem betrachteten ersten exothermen Vorgang entspricht, nach 7–13 Tagen zu Ende, oder aber nach 6–11 Tagen gemäss der Theorie der Wärmeexplosion.

Das Modell zeigt, dass es eine Starttemperatur von mindestens 185–190°C braucht, damit unter adiabatischen Bedingungen eine Temperaturerhöhung von 10–20 K innerhalb 7 Stunden erreicht wird, d. h. also in der Zeitspanne, nach der sich der Störfall ereignete. Merkwürdig ist die Tatsache, dass unter adiabatischen Bedingungen bei einer Starttemperatur von 160°C die Induktionszeit mehrere Tage beträgt.

5.2 Thermokinetische Auswertung des zweiten exothermen Peaks

Die kinetischen Parameter, die dem zweiten exothermen Peak entsprechen, wurden nach dem gleichen Modell ausgewertet. Die zwei ersten exothermen Peaks sind nicht aufgelöst und der zweite wird bei ca. 255°C sichtbar. Es war also nicht möglich, die kinetischen Parameter des zweiten Peaks einfach durch eine Differentialthermoanalyse unter den üblichen dynamischen Bedingungen auszuwerten. Die dem ersten Peak entsprechenden exothermen Phänomene mussten dagegen zu Ende gebracht werden, bevor die Thermokinetik des zweiten Peaks angefangen wurde. Diese Vorbehandlung wurde unter isothermen Bedingungen bei genug niedrigen Temperaturen durchgeführt, so dass die exothermen Effekte, die dem zweiten Peak entsprechen, vernachlässigt werden

Tabelle 4: Erster exothermer Vorgang

Nach dem Modell berechnete Reaktions- und Induktionszeiten für adiabatische Bedingungen

Starttemperatur	Erforderliche Zeit für eine Temperaturerhöhung von		Dauer der Wärmeentwicklung $\Delta T_{ad} = 59 \text{ K}$	Induktionszeit nach der Theorie der Wärmeexplosion
	10 K	20 K		
160 °C	4 d– 7 d	5 d–10 d	7 d–13 d	6 d–11 d
180 °C	8 h–15 h	12 h–21 h	16 h–29 h	13 h–22 h
185 °C	5 h– 8 h	7 h–12 h	10 h–16 h	7 h–12 h
190 °C	3 h– 5 h	4 h– 7 h	6 h– 9 h	4,5 h– 7 h
200 °C	1 h– 1,5 h	1,5 h– 2 h	2 h– 3 h	1,5 h– 2,5 h
220 °C	8 min–11 min	12 min–16 min	18 min–26 min	13 min–18 min
240 °C	70 s–90 s	110 s–140 s	2 min–2,5 min	130 s–160 s
260 °C	13 s–16 s	20 s– 26 s	40 s–55 s	25 s– 30 s

konnten. Die dem zweiten exothermen Peak entsprechenden kinetischen Parameter wurde dann durch Auswertung der unvollständigen DTA-Kurve [7] bestimmt. Die entsprechende Reaktionswärme wurde sowohl unter isothermen (bei 220 °C) als auch unter dynamischen (mit 2 K/min) Bedingungen gemessen. Sie ist zweimal so hoch (240 J/g Reaktionsgemisch) wie die dem ersten Peak entsprechende Reaktionswärme.

Mit den gemessenen kinetischen Parametern (Tabelle 5) wurden Reaktions- und Induktionszeiten nach Gleichung 6, bzw. Gleichung 7 berechnet (Tabelle 6). Die Resultate zeigen, dass unter adiabatischen Bedingungen die dem zweiten exothermen Peak entsprechenden exothermen Phänomene mit einer signifikanten Geschwindigkeit nur bei einer Starttemperatur von 210–220 °C innerhalb einiger Stunden ablaufen. Ferner zeigen die Modellberechnungen, dass eine Starttemperatur von mindestens 210–220 °C erforderlich ist, damit dieselben exothermen Vorgänge unter adiabatischen Bedingungen innerhalb einiger Stunden zu Ende gehen.

Tabelle 5: Reaktionsparameter für den zweiten exothermen Peak aus den DTA-Messkurven

Reaktionswärme (Mittelwert von 6 Messungen)	
ΔH_R	= $-240 \pm 12 \text{ J/g Reaktionsgemisch}$
Kinetische Parameter (Mittelwert von 10 Messungen)	
n	= $1,76 \pm 0,15$
E_A/R	= $29,79 \pm 1,42 \cdot 10^3 \text{ K}$
$\ln k'_0$	= $47,94 \pm 2,51$

Tabelle 6: Zweiter exothermer Vorgang

Nach dem Modell berechnete Reaktions- und Induktionszeiten für adiabatische Bedingungen

Starttemperatur	Erforderliche Zeit für eine Temperaturerhöhung von		Dauer der Wärmeentwicklung $\Delta T_{ad} = 114 \text{ K}$	Induktionszeit nach der Theorie der Wärmeexplosion
	10 K	20 K		
180 °C	32 d	41 d	46 d	38 d
190 °C	8 d	10 d	12 d	10 d
200 °C	2 d	3 d	3,5 d	2,5 d
210 °C	14 h	19 h	22 h	18 h
220 °C	4 h	5,5 h	6,5 h	5 h
240 °C	24 min	33 min	41 min	32 min

5.3 Zusammenfassung der thermokinetischen Auswertungen

Die Resultate der thermokinetischen Auswertung des ersten und des zweiten exothermen Peaks können graphisch veranschaulicht werden, indem die für eine vollständige Wärmeentwicklung notwendige Zeit als Funktion der Starttemperatur für adiabatische Bedingungen dargestellt wird (Abb. 3). Die untere Kurve gilt für den ersten exothermen Vorgang und zeigt einerseits, dass es eine Starttemperatur von 185–190 °C braucht, damit signifikante thermische Effekte innerhalb 7 Stunden erfasst werden können, und andererseits, dass die Geschwindigkeit der Wärmeentwicklung ab dieser Temperaturzone mit steigender Starttemperatur rasch zunimmt.

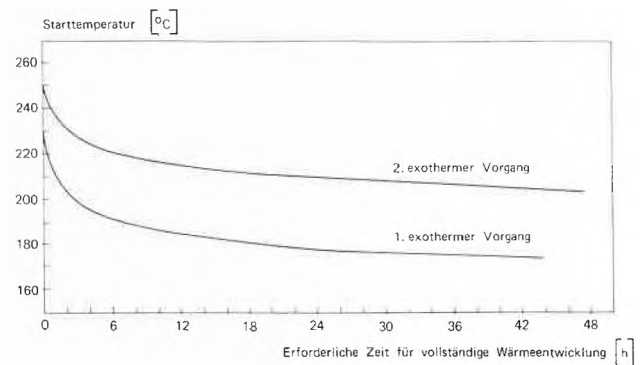


Abb. 3: Erforderliche Zeit für eine vollständige Wärmeentwicklung als Funktion der Starttemperatur für adiabatische Bedingungen

Ähnlich zeigt die obere Kurve, dass für den zweiten exothermen Vorgang signifikante thermische Effekte nur ab einer Starttemperatur von ca. 220 °C erhalten werden können. Ab ungefähr dieser Temperatur nimmt die Wärmeentwicklungsrate mit steigender Starttemperatur rasch zu.

Zum Schluss muss betont werden, dass mit der thermokinetischen Auswertung nach der Theorie der Wärmeexplosion nur beabsichtigt wurde, einerseits die thermische Stabilität des Reaktionsgemisches unter adiabatischen Bedingungen näher zu untersuchen, insbesondere bei 160 °C, der im Icmesa-Reaktor zuletzt gemessenen Temperatur, und andererseits die erforderliche Starttemperatur abzuschätzen, damit sich signifikante exotherme Phänomene innerhalb einiger Stunden entwickeln können.

6. Chemische Veränderungen im Natriumtrichlorphenolat-Reaktionsgemisch bei verschiedenen Temperaturen

Um die Natur der Reaktionen, die zu den beobachteten exothermen Phänomenen unterhalb 200 °C beitragen können, näher abzuklären, wurde das Trichlorphenolat-Modellreaktionsgemisch bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten isotherm gelagert. Dazu wurde die sogenannte TZP-Apparatur [15] verwendet, die jetzt für unsere routinemässigen thermischen Zersetzungsprüfungen eingesetzt wird. Nach der thermischen Behandlung wurde die Reaktionsmasse aufgearbeitet und gaschromatographisch bzw. massenspektrometrisch analysiert.

Die in diesen Versuchsserien identifizierten Produkte weisen auf folgende Reaktionen hin:

- Abnahme der Konzentration der Alkoholate mit steigender Temperatur: Nach 6 Stunden bei 250 °C wird in einem Nimonic-Tiegel das Reaktionsgemisch sauer
- Bildung von Chloro- und von Oxychlorophenyläthern der Polyäthylenglykole, die teilweise identifiziert wurden (Abb.4). Der Anteil an diesen hochsiedenden Äthern steigt mit zunehmender Temperatur stark³
- Hydrodechlorierung von Natriumtrichlorphenolat unter Bildung von Di- und Monochlorophenolaten
- Bildung von Glykolsäure aus Äthylenglykol.

Die Reaktionswärme der beobachteten Reaktionen ist leider nicht bekannt, so dass keine Korrelation zwischen den erfassten chemischen Veränderungen und den gemessenen exothermen Phänomenen aufgestellt werden kann. Diese Untersuchungen sind jetzt noch in Arbeit und weitere mögliche Reaktionsabläufe werden gegenwärtig studiert.

³ Beim normalen Herstellungsverfahren entsteht 2,3,7,8-Tetrachloridbenzo-p-dioxin (TCDD) in ppm-Mengen und braucht gekoppelte gaschromatographische und massenspektrographische Methoden, um bei dieser Konzentration nachgewiesen zu werden.

Tri- und Tetraäthylenglykol

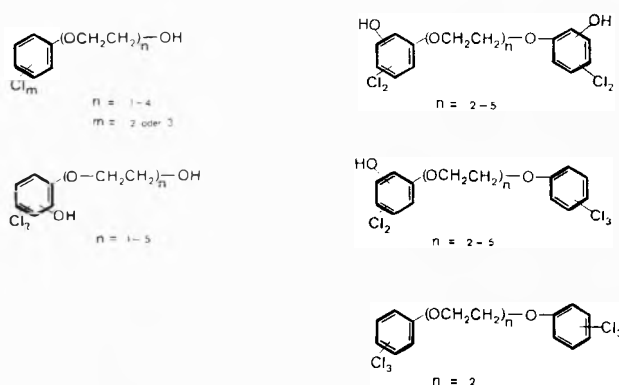


Abb. 4: Identifizierte hochsiedende Produkte

7. Schlussfolgerungen

Unsere Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

- Im Trichlorphenolat-Modellreaktionsgemisch, seinen Bestandteilen sowie deren Gemischen wurden ab ungefähr 180 °C schwache, bis jetzt unbekannt exotherme Effekte erfasst. Über 230 °C wurden erheblich stärkere exotherme Phänomene gefunden, die schon bekannt waren [2].
- Thermokinetische Modellberechnungen haben gezeigt, dass das Trichlorphenolat-Reaktionsgemisch bei 160 °C unter adiabatischen Bedingungen über mehrere Tage thermisch stabil ist, und dass es eine Starttemperatur von mindestens 185–190 °C braucht, damit unter adiabatischen Bedingungen innerhalb 7 Stunden erhebliche exotherme Effekte festgestellt werden.
- Die analytischen Daten zeigen deutlich, dass dem ersten exothermen Peak komplexe Reaktionsabläufe entsprechen.

Aus unseren thermoanalytischen Untersuchungen kann geschlossen werden, dass die neu festgestellten schwach exothermen Vorgänge nicht allein die Ursache des Störfalles sein können. Dieser kann nur mit der Annahme erklärt werden, dass sich ein gewisser Anteil des Reaktionsgemisches durch eine externe Wärmequelle auf



Christian M. Salomon

geboren 1947, hat sein Studium an der ETH Zürich 1975 als Dr. Ing.-Chemiker abgeschlossen. Anschliessend trat er bei Givaudan-Genf in die Entwicklung ein, wo er heute für die Pilot-Anlage sowie für die Sicherheitslaboratorien verantwortlich ist.

mindestens 185–190°C erwärmen musste, was schwierig zu verstehen ist, da die letzte Temperatur, die beim Abstellen der Heizung registriert wurde, 158°C betrug.

Um zu bestätigen, dass das Trichlorphenolat-Modellreaktionsgemisch bei 160°C während mehrerer Tage thermisch stabil ist, wurde beschlossen, weitere thermoanalytische Untersuchungen durchzuführen, vor allem aber die thermische Stabilität des Trichlorphenolat-Modellreaktionsgemisches unter adiabatischen Bedingungen experimentell zu prüfen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in einer anderen Veröffentlichung vorgestellt [15].

Symbole und Abkürzungen

C_{A0}	(mol/kg)	Anfangskonzentration des Stoffes A
C_p	(J/g·K)	Spezifische Wärme
DTA		Differentialthermoanalyse
E_A	(kJ/mol)	Aktivierungsenergie
ETG		Äthylenglykol
ETGNa		Natriumäthylenglykolat
ΔH_R	(J/g)	Reaktionswärme
ΔH_i	(J/g)	Partielle Reaktionswärme
ΔH_{Res}	(J/g)	Residuale Reaktionswärme (= $\Delta H_R - \Delta H_i$)
k_0	(s ⁻¹ ·Konz. ¹⁻ⁿ)	Arrhenius Häufigkeitsfaktor
k_0'	(s ⁻¹)	= $k_0 \cdot C_{A0}^{n-1}$
n		Reaktionsordnung
\dot{q}	(W/g)	Wärmestrom
R	8,31 (J/mol·K)	Gaskonstante
T	(K)	Temperatur
T_p	(°C)	programmierte Temperatur
T_0	(K oder °C)	Starttemperatur
TCP		2,4,5-Trichlorphenol
TCPNa		Natrium-2,4,5-trichlorphenolat
TZP		Thermische Zersetzungsprüfung [15]
t	(s, min, h, d)	Zeit

τ	(s, min, h, d)	Induktionszeit nach der Theorie der Wärmeexplosion
X_A	von 0 zu 1	Anteil von A, der zu Produkten umgesetzt wurde; Umsatz

Wir danken der DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Frankfurt am Main sowie der Society of Chemical Industry, London, für die wertvolle Diskussion anlässlich des Vortrages unserer Ergebnisse an einer Sondersitzung ihrer Fachgruppen.

Wir bedanken uns auch bei Prof. Pino, ETH Zürich sowie bei Prof. Pasquon, Politecnico di Milano, für die wertvollen Ratschläge und zahlreichen Anregungen.

Literatur

- 1 J. Sambeth: *Chimia* 36, 128 (1982)
- 2 M. H. Milnes: *Nature* 232, 395 (1971).
- 3 W. Perron: *Thermochim. Acta* 18, 227 (1974).
- 4 A. A. Van Dooren: in *Thermal Analysis* (H. G. Wiedemann, Ed.). Bd. 1, 93, Birkhäuser Verlag Basel (1980).
- 5 W. Hemminger und G. Höhne: *Grundlagen der Kalorimetrie*, 110, Verlag Chemie Weinheim/New York (1979).
- 6 Achema 79, Prüfmethode zur sicheren Führung chemischer Reaktionen, 15, Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie Frankfurt/Main (1979).
- 7 V. Schlichenmaier und G. Widmann: *Thermochim. Acta* 21, 39 (1977).
- 8 Mettler Instrumente AG, Greifensee-Zürich, Technische Dokumentation (1979).
- 9 ASTM E 487-74.
- 10 K. Eigenmann und F. Brogli: in *Colloque sur la sécurité dans l'industrie chimique*, 54, Mulhouse (1978).
- 11 F. Becker: *Chem.-Ing.-Techn.* 40, 933 (1968).
- 12 L. Sachs: *Angewandte Statistik*, 355, Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York (1974).
- 13 Th. Grever: *Chem.-Ing.-Techn.* 47, 230 (1975).
- 14 D. A. Frank-Kamenetzki: *Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik*, Springer Verlag Berlin (1959).
- 15 H. Künzi: *Chimia*, Ausgabe 4/82.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Gans Werner, Dr. sc. nat, dipl. Chem., Goldauerstrasse 57, 8006 Zürich

Haas Otto, Dr., Schlattstrasse 11, 5504 Endingen

Portmann Josef, Dr., 1711 Tentlingen

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

Chronik

Otto-Jaag-Gewässerschutzpreis 1981

Den Otto-Jaag-Gewässerschutzpreis 1981 in der Höhe von Fr. 1000.– für eine hervorragende Arbeit auf dem Gebiet des Gewässerschutzes und der Gewässerkunde erhielt Dr. sc. nat. *Hansjörg Fricker* für seine Promotionsarbeit «Critical Evaluation of the Application of Statistical Phosphorus Loading Models to Alpine Lakes». Darin hat sich Dr. Fricker mit der Phosphordüngung und der Eutrophie der Seen auseinandergesetzt und damit einen Problemkomplex bearbeitet, der im Rahmen der Planung und des ausführenden Gewässerschutzes heute erste Dringlichkeit beansprucht.

Paracelsus-Preis 1982

Die Schweizerische Chemische Gesellschaft hat den Paracelsus-Preis 1982 mit Medaille an Professor Dr. *Jean-Marie Lehn* von der Université Louis Pasteur, Strasbourg, Frankreich, verliehen. Der Preis, dotiert mit Fr. 20000.– und der goldenen Paracelsus-Medaille, wird statutengemäss alle zwei Jahre Gelehrten, ungeachtet ihrer Nationalität, zuerkannt, die im internationalen Vergleich Hervorragendes in der wissenschaftlichen Forschung auf dem Gebiet der Chemie geleistet haben.

Prof. Lehn wurde der Preis in Anerkennung seiner richtungweisenden Arbeiten auf dem Grenzgebiet zwischen organischer, anorganischer und biologischer Chemie erteilt.

Ehrung

Prof. Dr. *Piero Pino* wurde im November 1981 von der «Accademia Nazionale dei Lincei» der «Premio Feltrinelli», eine bedeutende Auszeichnung in Italien, verliehen.

Werner-Preis: Ausschreibung

Der Vorstand der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft teilt mit, dass der Werner-Preis an der Frühjahrsversammlung 1983 nach den Bestimmungen der revidierten Artikel 22–25 der Statuten verliehen werden kann.

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 1982 eingereicht werden.

- Antrag mit Begründung
- Curriculum vitae
- Publikationsliste
- Separata (vor allem neuerer Arbeiten) erwünscht
- Preprints unveröffentlichter Arbeiten

Im Namen des Vorstandes der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Der Präsident: Dr. K. Heusler, Ciba-Geigy AG, K-121.303, 4002 Basel

Hochschulnachrichten

Universität Zürich. Dr. *Willy Heinzelmann*, *venia legendi* für das Gebiet der Physikalischen Chemie.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Prof. Dr. *Hans H. Günthard*, ordentlicher Professor für physikalische Chemie, tritt auf Ende März 1982 altershalber zurück.

Universität Bern. Prof. Dr. *Hans Beat Bürgi*, Leiter des Laboratoriums für chemische und mineralogische Kristallographie, wurde zum Ordinarius für Röntgenkristallographie befördert. Dr. *André Haeblerli* wurde zum Privatdozenten für Biochemie ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. *Arthur Schweiger*, Assistent am Laboratorium für Physikalische Chemie, wurde zum Privatdozenten für Physikalische Chemie ernannt.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 1. April 1982: Prof. Dr. *W. Simon* (Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zürich), *Moderne Analytik* als Bestandteil der Chemischen Forschung. (Um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel.)

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich

Sektion Makromolekulare Wissenschaften.

Makromolekulare Kolloquien an der ETH Zürich im Sommersemester 1982. Die Kolloquien finden jeweils Donnerstag, 17.15 Uhr im Hörsaal CAB D28 (Chemiegebäude der ETH-Z, Universitätsstrasse 6, Zürich) statt.

Jedermann ist herzlich eingeladen.

Das Programm kann bezogen werden beim Sekretariat Prof. Dr. P. Pino, Chemisch-Technisches Laboratorium, ETH-Zentrum, 8092 Zürich.

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Frühjahrsversammlung

am Freitag, 26. März 1982 im Zentrum für Lehre und Forschung, Kantonsspital Basel, Hebelstrasse 20

09.30 Uhr Geschäftlicher Teil

09.50 Uhr Übergabe des Werner- und Paracelsus-Preises.

Anschliessend folgt ein Symposium mit fünf Vorträgen zum Thema «Transition Metal Complexes as Reagents in Organic Chemistry».

Allfällige Anfragen sind zu richten an Dr. O. Rohr, Ciba-Geigy AG, R-1047.1.04, 4002 Basel.

Ausland

Chemcomp 1982

Chemical Process Analysis and Design using Computers
25–27 May 1982 Antwerp, Belgium

Royal Flemish Society of Engineers, K. VIV-Chemcomp, Jan van Rijswijcklaan 58, B-2000 Antwerp, Belgium

Buchbesprechungen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Mn-Manganese. Part C 7: Compounds of Manganese with Boron and Carbon. Chief-Editor: *Hartmut Katscher*. 1981. 120 ills. XV + 248 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis DM 677,-.

Verbindungen des Mangans mit Edelgasen, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Halogen und Chalkogenen sind in den Bänden C1–C6 (erschienen zwischen 1973 und 1978) beschrieben. Der vorliegende Band C7 bildet die Fortsetzung und hat die Verbindungen des Mangans mit Bor (Kapitel 12) und Kohlenstoff (Kapitel 13) zum Inhalt. Neben Boriden und Boraten, resp. Carbiden und Carbonaten werden entsprechende Verbindungen mit Mangan und andern Metallen sowie Halogenen und Chalkogenen mitbehandelt. Mangancarbonat, MnCO_3 , nimmt als Einzelverbindung den breitesten Raum ein. Besonders die magnetischen und thermischen Eigenschaften sind eingehend untersucht worden. Mit Hilfe von 120 Figuren und zahlreichen Tabellen ist eine übersichtliche Darstellung des Stoffes erreicht worden. Die Literatur ist bis Ende 1979 vollständig ausgewertet, mit vereinzelt Zitat aus dem Jahr 1980. Der ganze Band, inklusive Vorwort und Inhaltsverzeichnis, ist in englischer Sprache abgefasst.

H. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Fe-Organon Compounds. Part B 6: Mononuclear Compounds 6. Chief editor: *Adolf Slawisch*. 1981. 36 ills. X + 425 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price cloth DM 998,-.

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Fe-Organon Compounds. Part C 5: Binuclear Compounds 5. Chief editor: *Ulrich Krücker*. 1981. 52 ills. X + 172 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price cloth DM 501,-.

Einer der Hauptakzente der gegenwärtigen Arbeit des Gmelin-Institutes liegt auf der Herausgabe eines geradezu monumentalen Sammelwerkes über eisen-organische Verbindungen mit den drei Untergruppen A (Ferrocen), B (einkernige Verbindungen) und C (mehrkernige Verbindungen). Im soeben erschienenen Band B 6 ist die Literatur über eisen-organische Substanzen zusammengestellt, deren Liganden über vier C-Atome (^4L) an das Metallzentrum gebunden sind. Im wesentlichen handelt es sich um die Verbindungsklassen $^4\text{L Fe}(\text{C}^2\text{D})_3$ ($^2\text{D} = \text{PR}_3, \text{AsR}_3$), $^4\text{L Fe}(\text{CO})\text{X}_2$, $^4\text{L Fe}(\text{CO})_2\text{X}$ und $^4\text{L Fe}(\text{CO})_3$. Die letzte Gruppe beansprucht am meisten Raum (286 Seiten) mit $^4\text{L} = \text{Butadien}$ und Derivate. Am Anfang jedes Abschnittes findet sich eine Zusammenstellung über einschlägige Monographien. Die verarbeitete Literatur stammt zum überwiegenden Teil aus den letzten 10 Jahren, sogar Arbeiten aus dem Jahre 1981 wurden noch mit berücksichtigt. Präparative Angaben werden sehr ausführlich wiedergegeben, die Resultate von Kristallstrukturbestimmungen sind vollständig enthalten. Zur besseren Übersicht über die Vielfalt der spektroskopischen Daten wird ein grosser Teil dieses Materials in Tabellenform präsentiert. In der systematischen Bearbeitung mehrkerniger Verbindungen wird im Band C 5 die Information über Substanzen mit Liganden erfasst, welche über 6, 7, 8, 10 und 12 C-Atome gebunden sind. Als typische Zusammensetzungen treten $^6\text{L Fe}_2(\text{CO})_n$ und $^8\text{L Fe}_2(\text{CO})_n$ auf. Die Zusammenstellung der Literaturdaten (bis 1979) erfolgt analog ausführlich wie im Band B 6. Der Band schliesst mit einem allgemeinen Formelregister und einem Ligandenformelregister.

A. Ludi

Grundlagen der chemischen Technik

Membrantrennverfahren: Ultrafiltration – Umkehrosmose.

Von *R. Rautenbach* und *R. Albrecht*. 1981. 216 Seiten, 135 Abbildungen. Otto Salle Verlag Frankfurt a. M./Berlin/München und Verlag Sauerländer Aarau/Frankfurt a. M./Salzburg. Preis Fr. 140,-.

Es handelt sich um einen weiteren Band in der Reihe «Grundlagen der Chemischen Technik», Verfahrenstechnik der chemischen und verwandter Industrien, herausgegeben von Peter Grassmann, Hermann Kraussold, Kurt Dialer, Juri Pawlowski und Wolfgang Springe.

Der Stoff ist in 7 Kapitel mit je einem Literaturverzeichnis gegliedert. In den ca. 60% des Umfanges beanspruchenden Kapiteln 1–5 sind eingehend die Grundlagen der Membranprozesse besprochen: Die Herstellung und Struktur verschiedener Membrantypen, das Geschehen an den Oberflächen und in den Membranen, die dabei nötigen und wirksam werdenden Kräfte und die Konstruktionen und Charakteristiken verschiedener Membranmodule. Die Autoren bemühen sich um eine möglichst exakte, mathematische Untermauerung ihrer Darstellungen, wofür Formeln in grosser Zahl hergeleitet werden. Die vielen Symbole nötigen den Leser immer wieder auf etwas mühsame Art, die am Schluss des Buches angeführte, dreiseitige Zeichenerklärung zu Rate zu ziehen. Es darf vermutet werden, dass die langen – immerhin teilweise in Kleindruck gehaltenen – Formelpartien dem mit konkreten Problemen konfrontierten Praktiker nur bedingt dienlich sind, um so eher als man leider vergleichende Zusammenfassungen der spezifischen Charakteristika einzelner Systeme mit klaren, anwendungsorientierten Ratschlägen vermisst. Gerne gesehen hätte man überdies einige kritische Hinweise auf benachbarte Verfahren wie z. B. die Gelfiltration.

In den beiden letzten Kapiteln 6 + 7 sind eine Reihe von Applikationen von Membranprozessen in der Praxis ausführlicher behandelt: Neben der Meerwasserentsalzung kommen Beispiele aus der Milchindustrie, der metallverarbeitenden Industrie (Öl/Wasser-Emulsionsfiltration, Galvanikspülbäder, Tauchlackierung) der Textil-, Papier-, Elektronik- und Getränkeindustrie zur Sprache. Bedauerlicherweise fehlt jeglicher Hinweis auf die Bedeutung der Membrantrennprozesse in der Pharmaindustrie, besonders auf die GMP-konforme Herstellung von Wasser für Infusions- und Injektionslösungen, wie sie heute von verschiedenen Arzneibüchern anstelle der Destillation akzeptiert wird. Die kurze Darstellung der Bedeutung der Membrantrennverfahren für die Hämodialyse vermag diese schwerwiegende Lücke nicht zu überbrücken.

Allgemein bleibt festzustellen, dass der nach Lösungen für praktische Probleme Suchende, auch nach dem Studium der vorliegenden Grundlagen des – vermutlich verständisvolleren – Durchackerns der Dokumentationen der einschlägigen apparatebauenden Industrie keineswegs entthoben ist.

Dass in einem Buch über Verfahrenstechnik 1981 z. T. Konzentrationen immer noch in % angegeben werden, ist ein Schönheitsfehler.

P. Kistler

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie

Zwischenregister zu Band 7–18. Deutsch und englisch. 1980.

Band 5: Analysen- und Messverfahren. 4. Auflage. Von Prof. *H. Kelker*. 1980. XVI + 1010 Seiten, 1063 Abb. und 160 Tab. Einzelpreis DM 670,-

Band 19: Polyacryl bis Quecksilber. 4. Auflage. Von *E. Bartholomé* et al. 1980. XVI + 671 Seiten, 268 Abb., 267 Tab. Preis DM 525,-.

Verlag Chemie Weinheim/New York 1980.

Im kumulierten *Zwischenregister* wird der Text weitgehend

aufgeschlüsselt, um die Suche für den Leser möglichst einfach zu gestalten. Die ausführliche Behandlung eines Themas ist besonders gekennzeichnet. Eine Berichtigung zu den Bänden 7–18 liegt ebenfalls vor.

Die Herausgeber standen bei der Konzipierung und Gestaltung eines Bandes über *Analytik und Messverfahren* vor der Alternative: Einteilung und Strukturierung nach Verfahren und methodischen Gesichtspunkten, oder eine stofforientierte d. h. primär auf Analysenobjekte ausgerichtete Präsentation.

Nicht zuletzt aus Platzgründen und trotz Vorhandensein zahlreicher einschlägiger Monographien hat man die 1. Variante vorgezogen. Der Rezensent hätte eine dritte Variante und hat dies auch immer wieder geschrieben, vorgezogen – nämlich die stofforientierte integriert an geeigneter Stelle in die systematischen Bände. Zum Teil, aber viel zu wenig konsequent, ist dies auch geschehen, und dem Leser ist bereits mit einigen ausgewählten Literaturangaben zur Analytik gedient. In einer weiteren Auflage sollte im systematischen Teil jedem Arbeitsteam ein versierter Analytiker und Spezialist auf dem entsprechenden Stoffgebiet zugeordnet werden.

Der Band beinhaltet die folgenden Kapitel:

Aufgaben und Methodik analytischer Verfahren, Aufschlussmethoden, Auswertung von Messdaten, Computer in der Analytik, Destillation, Grundlagen chromatographischer Trennverfahren, Gas-Chromatographie, Flüssigkeits-Chromatographie, Dünnschicht-Chromatographie, Elektrophorese, Strukturanalyse durch Beugung an Kristallen, Absorptions- und Lumineszenzspektroskopie im UV- und sichtbaren Bereich, IR- und Ramanspektrometrie, Mikrowellen-Gasspektroskopie, NMR- und ESR-Spektroskopie, Atomabsorptions-Spektroskopie, Emissionsspektroskopie, Röntgenspektroanalyse, Methoden zur Untersuchung von Oberflächen, Massenspektrometrie, Elektronenmikroskopie, Polarimetrie, Refraktometrie, Elektrochemische Analysenverfahren, Aktivierungsanalyse, Radionuklide in der analytischen Chemie, Waagen und Wägung im Laboratorium, Messung von Partikel- und Porengrößenverteilungen sowie spezifische Oberflächen, Rheometrie, Thermisch-kalorische Messverfahren, Betriebsmesstechnik, Prozessanalytik, Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung, Sicherheitstechnische Kennwerte brennbarer Gase, Dämpfe und Stäube. Ein Sachregister in deutsch und englisch beschließen den Band. Zusammenfassend darf festgehalten werden, dass einzelne Kapitel eine wertvolle Bereicherung repräsentieren. Ob ein derartig *knappes* Compendium im Zuge einer immer stärkeren Spezialisierung und Komplexität der Messverfahren noch einen Wert für den Praktiker hat, muss die Erfahrung zeigen.

Der vorliegende *Band 19* des systematischen Teils beinhaltet im wesentlichen die folgenden Arbeitsgebiete: Polyacryl- und Polymethacrylverbindungen (27 S.), Polyalkylenglykole (8 S.), Polyamide (13 S.), Polycarbonate (4 S.), Polyester (24 S.), Fluorpolymere (15 S.), Polymerisationstechniken allgemein (49 S.), Polyolefine (50 S.), Polyoxymethylene (4 S.), Polystyrol und Copolymerisate (27 S.), Polyurethane (38 S.), Polyvinyl und -vinylidenchlorid (19 S.), Polyvinylalkohol, dessen Ester, Polyvinylacetale (20 S.). In diesem Zusammenhang liessen sich Wiederholungen nicht ganz vermeiden. Allgemeine Aspekte der Kunststoffe, u. a. Struktur- und Ordnungszustände, Zusätze, Prüfung, Analyse, Normung sind bereits im Band 15 abgehandelt worden, während der Polymerisationstechnik im vorliegenden Band ein separates Kapitel vorbehalten blieb. Proteine (59 S.), Polysaccharide (28 S.) findet der Leser im vorliegenden Band, während Cellulose, Stärke, Milchprodukte in bereits erschienenen Bänden abgehandelt wurden. Der vorliegende Band beinhaltet im weiteren: Porzellan (17 S.), Pressmassen (13 S.), Propandiole, Propanolamine, Propanole, Propionsäure und Derivate (10 S.), Propylen, Propylenoxid, Prostaglandine, Pulvermetallurgie, Purin und Derivate, Pyrazolone, Pyridin und Derivate, Pyrimidin und Derivate, Pyrotechnik, Pyrrol und Derivate und abschliessend Quecksilber.

Veränderte Rohstofflage, Energiesituation, Zwang zur Ratio-

nalisierung, Sicherheit, Ökologie und entsprechend veränderte Marktsituation sind Randbedingungen, welche die technische Chemie laufend zur Anpassung zwingen und auch entsprechend in der vorliegenden Neuauflage berücksichtigt wurden. So bleibt der «Ullmann» für Chemiker und Ingenieure ein wichtiges Nachschlagewerk, wobei im wesentlichen die Literatur der letzten 2–3 Jahrzehnte berücksichtigt wurde. Die Bände präzisieren sich dem Leser in gepflegter und übersichtlicher Aufmachung.

H. Kühne

Advances in Biochemical Engineering, Vol. 19: Reactors and Reactions

Ed. A. Fiechter, 1981. 142 figures, 37 tab. VII + 269 pages, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, DM 98,-.

For those interested in «reactors» this book offers 174 pages, for those interested in microbial «reactions» about half that many pages. As is usual with this series no unified collection of topics is offered here and it is therefore best to consider the individual contributions on their own merit.

Design of Biochemical Reactors:

Mass Transfer Criteria for Simple and Complex Reactions

M. Moo-Young and H. W. Blanch, 69 pages, 189 references.

The authors treat the basic concepts and equipment performance with a fair amount of mathematics (116 equations). External particle mass transfer considerations include also non Newtonian flow effects. Intraparticle diffusion in mold pellets, immobilized enzyme particles, and insoluble substrates is considered. Bubble swarm topics including orifice effects, coalescence and breakup conclude the 40 page section on basic concepts. A useful table summarizes the gas-liquid transfer correlations for bubble column and airlift reactors. $K_L a$ correlations and power requirements for mechanically agitated tanks with both non viscous and viscous liquids are discussed. For beginners, the scope of the chapter is obviously too great and too condensed, but for those in the field there are many interesting topics which are not easily found elsewhere.

Oxygen Transfer Into Highly Viscous Media

K. Schügerl, 102 pages, 179 references

The review begins with 20 pages devoted to measuring methods for the following variables: Rheology, solubility, diffusivity, holdup, $K_L a$, and axial diffusivity. Single bubble and swarm behavior are treated. Data from the literature on tank, tower and multistage reactors are reviewed in considerable detail and in a well balanced and easily understood form. The author makes clear that much remains to be done in the area, and for researchers starting in the field this chapter is definitely required reading.

Mechanism and Occurrence of Microbial Oxidation of Long Chain Alkanes

H. J. Rehm and I. Reiff, 40 pages, 183 references

This chapter reviews the work in the area published since 1970. Emphasis is given primarily to the possible metabolic pathways involved in the partial assimilation to fatty acids by bacteria, yeasts and molds. Intracellular fatty acid compositions from some 250 experiments from the literature are given in tabular form. Technological aspects are not discussed.

Metabolism of Alkanes by Yeasts

S. Fukui and A. Tanaka, 18 pages, 88 references

The metabolism of alkanes by yeasts was discussed in the previous chapter, but metabolism beyond fatty acids was not covered. In the present chapter emphasis is given to the fatty acid activation to CoA esters, degradation of acetyl CoA, and synthesis of TCA cycle intermediates. The emphasis is thus on the complete metabolic pathways, and the authors note that in comparison the work on glucose assimilation by *Saccharomyces*

yeasts is much better in quality and quantity. Obviously there is still much to be learned about alkane assimilation.

Protoplasts in Genetic Modifications of Plants

O. L. Gamborg and P. J. Bottino, 30 pages, 173 references

Protoplasts can be derived from plant cells and tissues by using enzymes to break down the cell walls. Fusion of such protoplasts from different genera, e.g. the carrot and barley, takes place spontaneously but often much faster by adding compounds such as polyethylene glycol to the nutrient solution. In the absence of the enzymes, a cell wall will form around the two different protoplasts. An important problem remains; the growth rates of the new hybrid cells are usually very slow, but in a few cases mature plants have been eventually obtained. In spite of the present obstacles, significant advances toward creating new and useful plants are expected soon. This well written review contains up-to-date information, even including speculative methods that have not yet been tried. Most of the references are not more than five years old.

Irving J. Dunn

Molecular Motion in high polymers

International Series of Monographs on Chemistry.

By R. T. Bailey, Alastair M. North and Richard A. Pethrick. 1981. XVI + 415 pages. Clarendon Press: Oxford University Press. Price: £ 42.50.

«The International Series of Monographs in Chemistry» ist durch das vorliegende Werk um eine interessante Gesamtdarstellung erweitert worden, die das komplexe Gebiet der Beweglichkeit von Makromolekülen in ihren Gesamtstrukturen, Struktursegmenten und einzelnen Strukturelementen abhandelt.

In einem ersten theoretischen Teil kommen die Arten der Molekülbewegungen und ihr Einfluss auf das mechanische Verhalten an Modellen von flexiblen und steifen Ketten zur Darstellung. Die Theorien über Resonanz-, Vibrations- und Relaxationserscheinungen werden eingehend abgehandelt, durch zahlreiche physikalische Gleichungen belegt und statistische Theorien über Polymerbewegungen angeschlossen.

Im zweiten phänomenologischen Teil wird die Beeinflussung von Makromolekülen durch mechanische Kräfte, calorische, akustische und Strahlungs-Energien sowie durch magnetische und elektrische Felder und die entsprechenden Relaxationsercheinungen ausführlich beschrieben.

Diese theoretischen Abhandlungen geben damit dem Werkstoff-Fachmann und Praktiker, der sich mit der Verarbeitung von Polymeren befasst, vergleichsweise wenig zusätzliche Erkenntnisse und Hilfestellungen, da ihm für die meisten Gleichungen die notwendigen Messgrößen fehlen und Extrapolationen aus den spärlich angeführten Versuchsreihen nicht möglich sind.

Während sich das Buch im wesentlichen mit linearen, seltener auch mit verzweigten Strukturen befasst, werden vernetzte Strukturen gar nicht angesprochen.

Das Werk ist als eine umfassende Zusammenstellung grundlegender physikalischer Gesetzmässigkeiten zum gewählten Thema zu werten, das dem Interessenten durch zahlreiche Literatur- und Quellenangaben (bis 1977/78) zusätzliche Informationsmöglichkeiten in die Hand gibt.

F. Lohse

Synthetic Methods of Organic Chemistry

Vol. 35: Yearbook 1981.

Editor: W. Theilheimer. 1981. XVIII + 838 pages. S. Karger AG Basel/München/Paris/London/New York/Sydney. Preis SFr. 698.-. Mit Titeln und Generalregister der Bände 31 – 35.

Wer sich mit weniger als einer vollständigen Literaturrecherche über moderne Synthesemethoden zufrieden gibt, sollte zum «Theilheimer» greifen. Hier wird aus der schier unüberschaubaren

Zahl bestehender und laufend abgewandelter, aber dadurch nicht immer verbesserter Methoden dem präparativ interessierten Chemiker eine geschickte Auswahl geboten, die sich im 35. Band im wesentlichen auf Originalarbeiten aus den Jahren 1978 – 1980 abstützt.

Der im «Theilheimer» verwendete Formalismus zur systematischen Registrierung von Reaktionen war seiner Zeit voraus und heute, da die computerunterstützte Syntheseplanung zunehmend an Bedeutung gewinnt, ist sein grosser Wert, aber auch seine Begrenzung erkennbar. Wer sich jedoch mit diesem, übrigens leicht eingängigen Formalismus vertraut gemacht hat, wird staunen, wieviel präparativ relevante Information mit vier Symbolen gespeichert werden kann und gleichwohl lesbar bleibt. Ob sich diese Systematik nicht für eine computerisierte Version eignet? Wahrscheinlich wäre der «Theilheimer» in dieser Form, insbesondere wenn der Speicher für eigene Bedürfnisse jederzeit ergänzt werden könnte, ausserordentlich attraktiv und wahrscheinlich auch erschwinglich.

Neben der Sammlung synthetischer Methoden enthält der 35. Band – wie alle fünfte Bände – ein umfangreiches Generalregister, das auch die vorhergehenden vier Bände umfasst. Dieses unverschlüsselte Register, das ein Viertel des gesamten Bandes einnimmt, bietet nun wirklich einen Überblick über die Entwicklung synthetischer Methoden der letzten Jahre – auch demjenigen, der den Formalismus im «Theilheimer» nicht schätzt.

Obwohl der «Theilheimer» ursprünglich für die Handbibliothek am Arbeitsplatz im Laboratorium gedacht ist und dementsprechend ja auch Arbeitsvorschriften enthält, dürfte er heute im wesentlichen auf Bibliotheken beschränkt sein. Obwohl dies sehr zu bedauern ist, erschwert der erkleckliche Preis den Erwerb eines persönlichen Exemplars.

R. Keese

Chemie – eine lebendige und anschauliche Einführung

Von R. E. Dickerson und I. Geis. Aus dem Englischen übersetzt von B. Schröder und J. Rudolph. (Originaltitel: Chemistry, Matter and the Universe). 1981. XV + 688 Seiten. Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach/Florida/Basel. Preis DM 68,-.

Wer seinerzeit das kurze, hervorragend illustrierte Buch des gleichen Autoren-Tandems «Struktur und Funktion der Proteine» (1971) gelesen, angesehen und genossen hat, wird mit freudiger Erwartung zu dieser «anschaulichen Einführung» in die Chemie greifen. Er wird – glaube ich – nicht enttäuscht werden.

Geis, der Graphiker, hat nicht einfach den Text des Chemikers Dickerson durch Reinzeichnen von dessen Figuren illustriert. Wie die beiden in ihrem Vorwort selber ausführen, wurde jedes Kapitel, jede Seite mit Text und bildlicher Darstellung gemeinsam konzipiert. Es gibt auf den 688 Seiten des Buches 776 Abbildungen (meist zweifarbig, schwarz und orange). Anschaulichkeit war das wichtigste Ziel der Autoren. Sie schreiben: «Eine einzige Gleichung kann im Geiste eines erfahrenen Chemikers Bilder, z. B. sich bewegender und zusammenstossender Moleküle, heraufbeschwören, aber für einen Anfänger kann sie mehr verstecken als offenbaren. Ein einführendes Lehrbuch der Chemie sollte bis ins Detail veranschaulichen, was diese kurzschriftartigen Gleichungen wirklich bedeuten. Das Leitmotiv einer Einführung für Anfänger sollte sein: Im Zweifelsfall eine Zeichnung.»

Gleichungen finden sich zwar schon auch im Text, aber der Versuch zur anschaulichen Illustration mit Zeichnungen, von denen einige sogar amüsant cartoonistisch sind, fehlt nie.

Der thematische Aufbau des originellen Buches ist eigentlich traditionell. Einer kurzen Betrachtung des Universums folgen Kapitel aus der allgemeinen, physikalischen und anorganischen Chemie. Dann folgen natürlich die Kohlenstoffverbindungen, ausführlich davon die wichtigsten Naturstoffe. Letztere führen über zu einer spannend zu lesenden Einführung in die Biochemie mit der Schlussfrage nach dem Ursprung des Lebens.

Gibt es Druckfehler, eigentliche Irrtümer und Falschmeldungen im Text? Möglich; ich war aber zu fasziniert von der Lektüre, um danach zu fahnden.

Dickerson und Geis: «des terribles simplificateurs»? Sicher, aber kann ein Autor einer anschaulichen Einführung in das ja nicht so einfache Gebiet Chemie das *nicht* sein? (Sorry, dear Jørgensen!).

Das Buch ist von den Autoren als Begleittext zu Einführungsvorlesungen an Universitäten und höheren Schulen gedacht. Ob der Dickerson und Geis von Dozenten solcher Vorlesungen (früher gehörte ich auch zu ihnen) ihren Hörern offiziell empfohlen werden wird, ist fraglich; gibt doch heute fast jeder sein eigenes Skriptum ab.

Man kann das Buch aber sicher auch allen Nichtchemikern unter den Naturwissenschaftlern anraten, die man so oft klagen hört, man sollte eben doch etwas mehr von Chemie verstehen. Als spannende Bettlektüre auf dem Nachttisch alternder Chemiker kann das grossformatige Buch nicht empfohlen werden, weil es fast 2 kg schwer ist. Schade! *Hs. Nitschmann*

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. B-*Baron*, Supplement Volume 2: Elemental Boron. Boron Carbides. By *K.-C. Buschbeck*. 1971. 89 ills., XVI + 242 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 678,-.

Kein anderes Element hat im vergangenen Jahrzehnt das Gmelin-Institut zu so hoher Aktivität stimuliert wie Bor. 23 Ergänzungsbände über Borverbindungen sowie ein zugehöriger Registerband, sind seit 1973 erschienen. Mit dem vorliegenden zweiten Ergänzungsband für das Element Bor wird gemäss Vorwort die Serie abgeschlossen. Der Band enthält die beiden Kapitel «Elementares Bor» (112 Seiten) und «Borverbindungen» (227 Seiten). Da die Borverbindungen in den oben erwähnten Ergänzungsbänden umfassend beschrieben sind, wird im vorliegenden Band nur noch kurz auf die entsprechenden Stellen hingewiesen. Als einzige Verbindungsklasse werden die Borcarbide ausführlich behandelt, deren Eigenschaften vor allem für die Metallurgie und andere technische Anwendungen von Interesse sind. Die Literatur in diesem zweiten Kapitel wurde bis 1975 vollständig erfasst, im ersten Kapitel dagegen bis 1980. Der ganze Band wurde aus ursprünglich deutschen Manuskripten ins Englische übersetzt. *H. Güdel*

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. U-Uranium. Supplement Volume C14: Compounds with Phosphorus, Arsenic, Antimony, Bismuth, Germanium. Editors in chief: *R. Keim*, *C. Keller*. 1981. 106 ills. XVII + 252 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 692,-.

Die Verarbeitung der enorm stark angeschwollenen Literatur über Uran und Transurane bildet einen der Schwerpunkte in der Aktivität des Gmelin-Institutes. Die Aktualisierung des Stoffes in diesem Gebiet fand ihren Niederschlag in 13 Bänden allein über Uran. Der vorliegende Band C 14 befasst sich mit Verbindungen des Urans mit den Elementen der fünften Gruppe – ohne Stickstoff (Band C 7) – und mit Germanium. Kernstücke des Bandes sind einerseits die binären Uranphosphide und -arsenide, andererseits die Uranphosphate. Die erste Gruppe von Substanzen wurde intensiv auf ihre mögliche Applikation als Kernbrennstoffe untersucht. Ferner finden sich bei den Mononictiden sehr viele Angaben über ihre interessanten elektrischen und magnetischen Eigenschaften. Auf rund 90 Seiten ist die weitläufige Chemie der Uranphosphate und Phosphatouranate zusammengefasst. Eine Reihe von Uranmineralien gehört in diese Substanzklasse, sodann sind die Phosphate von grosser Bedeutung für die Lösungschemie dieses Elementes. Die Literatur ist bis Ende 1979 vollständig ausgewertet worden. *A. Ludi*

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. F – Perfluorhalogenoorgano Compounds of Main Group Elements. Part 9: Aliphatic and Aromatic Nitrogen Compounds (Conclusion). Formula Index for Pts. 7, 8 and 9. By *Alois Haas*. 1981. 1 ill. XIII + 233 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 603,-.

Mit dem neunten Band wird die Gmelin-Serie über Perfluorhalogenoorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente vorläufig abgeschlossen. Die rapide Entwicklung bewog das Gmelin-Institut, bereits einen ersten Ergänzungsband zur Aktualisierung des Stoffes in diesem doch recht speziellen Bereich der Chemie in Angriff zu nehmen. Der vorliegende Band enthält nach Band 5–8 den Abschluss der Perfluorhalogenoorgano-Stickstoff-Verbindungen. Die wichtigsten Kapitel behandeln Stickstoff-Schwefel-Verbindungen, Pseudohalogene, Isocyanate und Analoge und Azaalkene. Die spektroskopischen Daten (^{19}F -NMR, IR, MS) zu den einzelnen Stoffgruppen sind in übersichtlichen Tabellen zusammengestellt. Der Band schliesst mit einem Formelregister für die Bände 7–9. *A. Ludi*

Die Zelle. Struktur und Funktion

Von *H. Metzner*. 3., völlig neubearbeitete Auflage. 1981. X, 612 Seiten, etwa 260 Abb., 20 Tabellen. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart. Preis geb. DM 96,-.

Nach 10 Jahren wurde die 2. Auflage dieser Sammlung von Übersichtsartikeln aus dem Gebiet der Zellbiologie neu bearbeitet. Die vorliegende 3. Auflage versucht, mit dem ursprünglichen Konzept und denselben Autoren den raschen Fortschritten in der Zellbiologie gerecht zu werden. In einem ersten Teil wird durch *P. Sitte*, *H. Ziegler*, *M. Watzka* und *H. Ninnemann* die Morphologie der eukaryotischen Zelle und deren Differenzierung dargestellt. In einem zweiten Teil gehen *A. W. Holldorf* und *B. Friebe* auf die allgemeinen biochemischen Vorgänge in der Zelle ein, während einzelne zellphysiologische Spezialgebiete von *V. Moses* (Aufgliederung des Stoffwechsels auf verschiedene Reaktionsräume), *H. Metzner* (Energetik der Zelle), *G. N. Ling* (Elektrische Potentiale lebender Zellen), *K. Mengel* (Stofftransport durch Zellgrenzflächen) und *N. Kamiya* (Motilität des Plasmas) behandelt werden. Im letzten Abschnitt werden von *G. Drews* und *P. Giessbrecht* die Strukturelemente, insbesondere auch die «Kernstruktur», bei Prokaryoten vorgestellt.

In dieser vorliegenden Neuauflage wurden die neuen Erkenntnisse in bestehende Artikel mehr oder weniger geschickt eingebaut. Dieses Verfahren hat leider einige schwerwiegende Nachteile: Wesentliche Ergebnisse der Molekularbiologie werden nur am Rand überhaupt nicht erwähnt. Häufig sind diese Ergänzungen nur als Kleingedrucktes beigelegt und für den Aussenstehenden kaum verständlich. Dies gilt insbesondere für den Artikel von *P. Sitte*, in dem die allgemeine Mikromorphologie der Zelle beschrieben wird. Aber auch der Beitrag von *A. W. Holldorf* und *B. Friebe* ist zum Teil wenig anschaulich. In diesem Abschnitt vermisst man insbesondere eine schematische Darstellung der Genstruktur bei Eukaryoten. Ein solches Schema könnte die Aufspaltung eines Proteincodierenden Gens in Exons und Introns veranschaulichen und gleichzeitig die Probleme bei der Reifung von mRNA klar illustrieren. Ein grosser Verlust für das ganze Werk ist freilich auch das Fehlen des Beitrags von *U. Clever* über die Mechanismen der Zelldifferenzierung. Ein Ersatz dieses Beitrages, nach dem Tod von *U. Clever*, wäre unbedingt notwendig gewesen, um die dynamischen Vorgänge während der Zelldifferenzierung gebührend zu berücksichtigen. Neben diesen Lücken bereitet dieses Übersichtswerk sicher aber eine Fülle an instruktivem Bildmaterial, das vor allem den morphologisch interessierten Leser ansprechen wird. Es ist zu hoffen, dass dieses Buch manchem Studenten den Einstieg in die Zellbiologie erleichtert. *G. U. Ryffel*

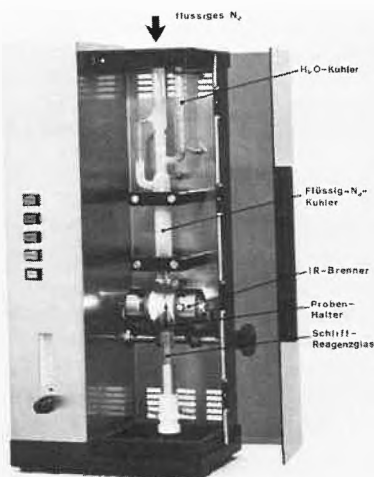
Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Spurenanalytischer Verbrennungsaufschluss

Das Verfahren dient zur Proben-Vorbereitung, um Spurenelemente in μg und ng -Mengen in organischen Substanzen quantitativ zu bestimmen. Die Methode wurde erstmals 1966 beschrieben; die dazu benötigte Apparatur steht erst jetzt mit dem TRACE-O-MAT zur Verfügung. Die Probe wird im Sauerstoff-Strom verbrannt. Dabei werden alle flüchtigen Spurenelemente – denken Sie an Hg, Se und Te – am tiefkalten Kühler kondensiert. Im nächsten Schritt wird alles, auch die Asche, im Säurerückfluss gesammelt. Die Wiederfindungsrate liegt mit über 95% besser als bei reiner Nassveraschung oder einem Aufschluss in Bomben. Das zeigen umfassende Untersuchungen. Einige Spurenanalysen wie die von Ölen werden durch diese neue Apparatur überhaupt erst möglich.

Die Probe (bis 1 g) wird von unten in die Quarzglas-Apparatur eingebracht. Auf Knopfdruck wird der darüber befindliche Kühlfinger und der Gefässmantel mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Der flüssige Stickstoff wird aus einem offenen Dewargefäß mit Hilfe eines Ventilstücks geför-



Die Abb. zeigt: Rechts die im Gerät eingesetzte Quarzglas-Schliffapparatur, links, völlig gekapselt, die Steuerung für Sauerstoff, flüssigen Stickstoff und die Infrarot-Strahler. Diese Steuerung schützt vor Fehlbedienung und dient der Sicherheit.

dert. Für den Antrieb sorgt eine Membranpumpe.

Ist der Sauerstoff-Strom eingeschaltet, erfolgt die Zündung durch zwei gegenüberliegende Infrarot-Strahler. Nach wenigen Minuten ist die Verbrennung abgeschlossen.

Im zweiten Schritt wird mit 2 ml (Salpeter)-Säure alles unter Rückfluss ausgekocht. Die nach unten geschwenkten Infrarot-Strahler liefern die nötige Heizenergie. Durch diese Rückflusskocherei wird alles, aber auch alles an Verbrennungsprodukten und auch die Aschereste vom Probenhalter, Kühlfinger und Apparaturwandungen abgewaschen beziehungsweise gelöst. Was es zu analysieren gilt, sammelt sich ganz quantitativ in dem kleinen Schliff-Finger am Fuss der Quarzapparatur.

Leserdienst 22

Ex-sichere Druckluft-Laborrührer und -Rührwerke – System Götz

Technische Ausstellungen, Märkte und Messen lassen deutlich erkennen, dass an Qualität gewinnende Besucher und Einkäufer Software und Systeme kaufen. Das gilt nicht zuletzt für Branchen, deren «Macher» Fachleute und Ingenieure sind. In der Klein- und Grosschemie, zu deren geistigen Schaltstellen das Labor gehört, spielen Rührer und Rührwerke seit eh und je und auch in Zukunft eine wichtige Rolle. Zu den Komplett-Angeboten gehört das System Götz, eine hoch anwendungsbezogene Palette von modifizierten Druckluftmotoren, denen die Anwendungsausrüstung massgeschneidert beigegeben ist.

Das systematisierte Programm reicht von explosions-sicheren Druckluft-Laborrührern verschiedener Ausführungen über grössere Rührwerke bis zu druckluftbetriebenen Zahnrad-, Magnetkreisel- und Fasspumpen sowie Druckluftmotoren mit mehreren Drehzahlbereichen. Eine neue umfassende Druckschrift von 12 Seiten steht Interessenten zur Verfügung mit:

Leserdienst 23

Sigma 115, das neue Gas- Chromatographie-System von Perkin- Elmer

Das neue Gas-Chromatographie-System Sigma 115 von Perkin-Elmer bietet das Neueste in der computerunterstützten Chemie. Dieses System ersetzt das bewährte Modell Sigma 1B und weist eine

wesentlich grössere Leistungsfähigkeit auf: doppelte Speicherkapazität, vierfache Kommunikations- und Ausdruckgeschwindigkeit, Wiederholbarkeit der Chromatogramm-Darstellung und erneute Speicherung der betreffenden Daten, wählbare Massenspeicherung mit Bandkassette oder externem, intelligentem Minidisketten-Laufwerk und Steuerung verschiedener Geräte.

Das System Sigma 115 ist selbst in der Standardausführung in Basic, Stufe 2 programmierbar, was dem Analytiker neben einer Multi-Anwender-Programmierung noch die Möglichkeit gibt, den Analysenvorgang durch Steuerung des Probenautomaten AS-100B und der Analysenbedingungen völlig zu automatisieren. Zudem ermöglicht es dem Analytiker bei der Verwendung des automatischen split oder splitlosen Kapillar-Injektors die Kapillardurchgänge völlig automatisch zu gestalten. Dieses System zeichnet sich unter anderem durch die folgenden Merkmale aus: Gleichzeitige Datenverarbeitung in vier verschiedenen Kanälen, Chromatographie-Komponenten der Spitzenqualität, Auswahl aus fünf verschiedenen Detektortypen, Protokollierung der Kommunikation mit dem Computer.

Für Laboratorien mit grossem Datenumsatz kann der Gas-Chromatograph Sigma 115 mit der Kommunikationsstufe 3 plus Steuerung versehen werden. Die Fähigkeiten dieser Version machen das System zu einem eigenständigen Labor-Minicomputer, das, wie die Version mit Kommunikationsstufe 2, in der Lage ist, nach dem Analysenvorgang massgeschneiderte Berechnungen durchzuführen, Daten aus verschiedenen Analyse durchgängen hervorzuheben und den Analysevorgang zu automatisieren sowie den Ablauf einer beliebigen Anzahl von Basic-Programmen zu ermöglichen. Ausserdem kann das System mit einem übergeordneten Computer verkehren, wobei diese Aktivität protokolliert wird. Es ist aber auch als Terminal eines Computers einsetzbar. Neben diesen Eigenschaften kann das System eine Anzahl peripherer Datenverarbeitungs-Einrichtungen steuern und mit ihnen kommunizieren.

Wenn das System unter Verwendung der Chromatographie-Software mit einer Datenstation Modell 3600 und dem Graphik-Drucker 660 gekoppelt wird, dann steht dem Analytiker ausserdem folgendes zur Verfügung: Anzeige-Einheit, Fernsteuerung, graphische Anzeige der Chromato-

gramme während oder nach der Analyse, Diskettenspeicherung, beliebige Chromatogramm-Darstellung mit Speicherung der betreffenden Daten, Chromatogramm-Modifikation mit unterteilter Bildschirmdarstellung für die Anzeige der beiden Chromatogramme, Chromatogramm-Übereinanderverschiebung für den direkten Vergleich der Peaks, Abschwächungsänderungen während oder nach der Analyse, wodurch eine mit falscher Abschwächung durchgeführte Analyse nicht wiederholt werden muss. Der Graphik-Drucker Modell 660 wird für die Herstellung von Papierkopien eingesetzt.

Für weitere Informationen: **Leserdienst 24**

Hamilton Microlab 1000

Hamilton, Schweiz stellt ihr neuestes Produkt, den mikroprozessorgesteuerten Dilutor/Dispenser, Microlab 100 vor.

Mit der Verwendung der Mikroprozessortechnologie ist es für den Anwender ein Leichtes, das Instrument entweder als Dilutor, Doppel-Dilutor, Dispenser oder Serumverteiler zu programmieren, und zwar in einem Volumenbereich von 1 μ l bis 25 ml.

Die Programmierung erfolgt durch Eingabe der Parameter im Dialogsystem über ein wasserdichtes Tastenfeld unter gleichzeitiger Anzeige auf einer gut lesbaren Leuchtanzeige.



Bis zu 12 komplette Methoden können gespeichert werden und bleiben es auch, wenn das Gerät ausgeschaltet wird, oder ein Netzausfall erfolgt.

Einmal gespeichert, können sämtliche Operationen durch Betätigen des Startknopfes am Handgriff jederzeit abgerufen werden. Auf der Leuchtanzeige kann dabei jeder Methodenschritt abgelesen werden. Fehler beim Programmieren, oder im Ablauf eines Programms werden durch ein akustisches Signal angezeigt, Fehlergründe können auf der Leuchtanzeige abgelesen werden.

Um die in diesem Gerät verwendeten Präzisions-Spindel-Antriebe möglichst effizient nützen zu können, hat Hamilton für

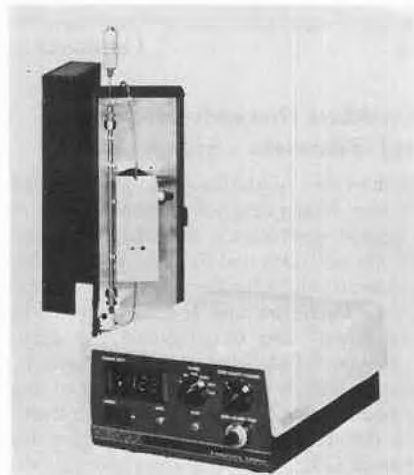
den Microlab 1000 einen neuen Spritzen-typ entwickelt, nämlich die AccuDil-Spritzen. Diese beiden Neuerungen sind Garantien für die äusserst hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit des Systems. Bei Verwendung als Dilutor können Verdünnungsverhältnisse von bis zu 5000:1 ausgeführt, mit Probenvolumen von 5 μ l oder weniger und als Dispenser Volumina bis zu 25 ml abgegeben werden, ohne die geringste Zuverlässigkeitseinbusse.

Der Microlab 1000 untermauert einmal mehr den sprichwörtlich guten Ruf der Hamilton auf dem Gebiet der Flüssigkeits-handhabung. Er ist vielseitig verwendbar, schnell und äusserst präzise und vor allem sehr einfach in der Handhabung, ohne jedoch die Forderungen an Genauigkeit und Reproduzierbarkeit zu vernachlässigen.

Leserdienst 25

HPLC und Ionenanalyse

Ein einfacher, isokratischer HPLC-Arbeitsplatz lässt sich mit Hilfe des neuen empfindlichen Leitfähigkeitsdetektors,



Modell 213 A (Wescan), in einen preiswerten Ionenanalysator ausbauen, der die Bestimmung mehrerer Ionen von einer einzigen Einspritzung erlaubt. Die zeitaufwendigen Einzelbestimmungen entfallen. Verlangen Sie die ausführliche Beschreibung des Detektors, der übrigen HPLC-Komponenten und des kompletten Ionenanalysators mit Anwendungsbeispielen über

Leserdienst 26

HPLC-Gradient für vier Lösungsmittel

Baukasten-HPLC oder «System»? Immer wieder werden die Vor- und Nachteile dieser Anordnungen gegeneinander abgewogen. Das neue Modell 8800 von Du Pont erübrigt jedoch diese Überlegungen. Es ermöglicht, ausgehend von der bewährten Dreikolbenpumpe, den Aufbau eines einfachen isokratischen Arbeitsplatzes stufenlos bis zum Gradientensystem, mit automatischer Injektion und Datenauswertung. Selbstverständlich übernimmt



der Controller die zentrale Steuerung und erlaubt den Ausdruck der Analysenparameter beim Integrator. Damit aber nicht genug! Interessieren Sie grössere Trennmengen? Das Modell 8800 lässt sich durch Austausch des Pumpenkopfes leicht in ein präparatives HPLC-Gerät umbauen, das mit Hilfe der semipräparativen oder präparativen Zorbax-Hochleistungssäulen Trennungen bis zu einem Gramm pro Komponente erlaubt.

Das binäre Gradientensystem lässt sich zudem zu einem Vierlösungsmittel-Gradientensystem weiterausbauen, was leicht als Spielerei abgetan werden könnte.

Verlangen Sie vom Du Pont «Baukasten-HPLC-System» detaillierte Unterlagen. Sie finden dabei mehr als nur theoretische Abhandlungen zum Thema 4-Lösungsmittel-Gradient.

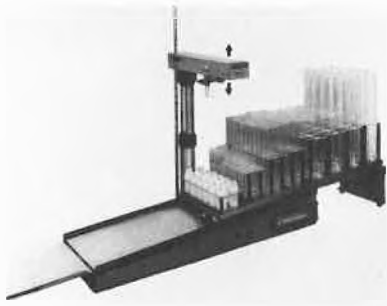
Leserdienst 27

Fraktionensammler Labocol Vario-10

Ein offenes System ohne Begrenzung in Fraktionenzahl, Röhrchengrösse und Chromatogrammzahl stellt der Fraktionensammler Labocol Vario-10 dar. Er kann mit dem passenden Rack für die jeweilige Anwendung bestückt werden und fasst 240 Auffangröhrchen von 10 mm \varnothing , 40 Auffangröhrchen von 36 mm \varnothing bzw. entsprechend andere Grössen und Zahlen.

Die einzigartige Ausbaufähigkeit auf die 2-, 3- und 4fache Röhrchenzahl:

240-960 Mikroröhrchen
Aussen- \varnothing 10 mm, L. 100 mm
160-640 Standard-Röhrchen à 36 ml
Aussen- \varnothing 10 mm, L. 180 mm
40-160 Präp-Gläschen à 120 ml
Aussen- \varnothing 36 mm, L. 170 mm



40–160 Gro-Volumina-Gläser à 240 ml
Aussen-Ø 36 mm, L. 280 mm
48-320 Szintillations-Zählfläschchen
Aussen-Ø 27 mm, L. 61,5 mm
sowie die einfache Handhabung der Gleitschalen mit den Racks bieten optimale Voraussetzungen für das Abfüllen von Reagenzien, Seren, Pharmazeutika oder radioaktiven Flüssigkeiten.
Will man 1, 2, 5 oder 10 Chromatogramme gleichzeitig oder überlagert fraktionieren, z. B. über nur 10 oder 20 Röhren hinweg, so erfasst das Gerät bis zu 10 Chromatogramme gleichzeitig, über eine beliebige Zahl von Fraktionen hinweg.
Die lineare Anordnung der Röhren, Racks und Gleitschalen macht es möglich, mit dem Gerät auch zu dosieren, wobei Verdünnung von Seren mit Phosphat-Ruffern oder das Ansäuern von Aufschlüssen typische Anwendungen sind. Darüber hinaus kann man mit Hilfe eines Dispensors oder einer vorhandenen Pipettiermaschine in allen Röhren eines Chromatogrammes noch die gleiche Menge eines Farbreagens pipettieren.

Leserdienst 34

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 programm-unabhängige 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 Bild-

schirmseiten 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 kompiziert das Analysenergebnis zusammen mit dem Spektrum. Bei der Verfolgung von Kinetik druckt der Printer/Plotter den Reaktionsverlauf und/oder druckt 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 35

Hohe Auflösung in Minuten mit Bakerbond HPLC-Säulen für Proteine, Peptide und Oligonukleotide

Für den Protein-Chemiker gibt es jetzt von J. T. Baker eine Familie von vier HPLC-Säulen. Diese ermöglichen schnelle Analysen von Peptid-, Protein- und Oligonukleotidgemischen mit Molekulargewichten von bis zu 150 000 bei kugelförmigen und 300 000 bei faserigen.

Bakerbond wide-pore HPLC-Säulen ermöglichen hohe Auflösungen von komplexen Proteinmischungen in weniger als einer Stunde.

Es gibt vier Säulentypen: Bakerbond wide-pore C₁₈, Bakerbond wide-pore C₈, Bakerbond wide-pore Cyano und Bakerbond wide-pore Diphenyl. Die Säulen sind 25 cm lang und haben einen Innendurchmesser von 4,6 mm. Die mittlere Korngrösse beträgt 10 µm. Der mittlere Porendurchmesser ist 330 Å. Die typische Ausbeute beträgt > 95 %.

Bakerbond HPLC-Säulen sind sowohl für analytische als auch für präparative Zwecke geeignet.

Eine Produktbeschreibung ist auf Anforderung kostenlos erhältlich durch:

Leserdienst 36

Neue Membranfilter aus Göttingen

Unter dem Namen «Cellasart» stellt Sartorius völlig neu entwickelte Membranfilter aus Zellulosederivaten vor, die zunächst in den Porengrössen 0,2 und 0,45 µm angeboten werden. Weitere Porengrössen sollen – wie betont wird – in Kürze lieferbar sein.



Weder Autoklavieren noch Sterilisation in strömendem Dampf kann die Durchflusscharakteristik von Cellasart-Membranfiltern beeinträchtigen. Auch bei mehrmaliger Sterilisation bleiben sie in ihren Eigenschaften stabil. Im Gegensatz zu anderen Membranfiltern enthalten sie keine Netzmittel, die während der Filtration an das Filtrat abgegeben werden. Sie sind von Natur aus hydrophil und benetzen daher sofort, wenn sie mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten in Berührung kommen.

Cellasart-Membranfilter werden in konstantem Porenspektrum hergestellt. Die Verteilung der Porengrössen hält sich in engen Grenzen. Die Bubble-Point-Werte bewegen sich innerhalb spezifizierter, schmaler Toleranzen.

Die neuen Sartorius-Filter haben zwei Griffaschen mit einer Codier-Stanzung für die Porengrösse. Daher wird die wirksame Filterfläche nicht mehr mit den Händen angefasst, es gibt keine Verschmutzung mehr. Ausserdem lässt die Codierung von aussen erkennen, was für ein Membranfilter sich im Gerät befindet.

Cellasart-Membranfilter haben den Toxizitätstest und den Intrakutantest nach USB XX und E. P. bestanden. Produziert

und kontrolliert werden sie nach den Richtlinien der C'GMP. Der Göttinger Hersteller erwartet den Einsatz seines jüngsten Filtermaterials vor allem bei der Partikel- und Sterilfiltration in der pharmazeutischen Industrie sowie bei kritischen Produkten. Gegenüber herkömmlichen Membranfiltern bietet Cellasart hier interessante neue Möglichkeiten.

Leserdienst 37

Ionenaustauscher in der Galvanik:

Entfernung von Schwermetallspuren

Der Computerhersteller IBM Deutschland, Sindelfingen, verwendet in mehreren Betrieben [®]Lewatit TP 207, einen metallselektiven Ionenaustauscher der Bayer AG. Dieser Ionenaustauscher entfernt – als Feinreinigungsstufe – aus den bereits in mehreren Stufen vorbehandelten Abwässern die noch verbliebenen Schwermetallspuren, besonders Kupfer und Nickel, praktisch restlos. Das so gereinigte Abwasser wird dann in das öffentliche Kanalnetz abgeleitet. Das Gesamtkonzept der Abwasserreinigung ist so aufgebaut, dass der anfallende Metallschlamm aus der Fällungsstufe zur Wiedergewinnung des Kupfers extrem aufgearbeitet wird.

Das Spezialprodukt Lewatit TP 207 ist ein schwach saurer, komplexbildender Kationenaustauscher mit makroporöser Harzstruktur, der auch geringe Konzentrationen von Schwermetallen aus Fabrikationsabwässern entfernen kann, und zwar auch dann, wenn die Metalle in komplexer Bindung vorliegen.

In Sindelfingen zunächst auf Laborebene erprobt, dann grosstechnisch eingesetzt, hat sich dieser Ionenaustauscher so gut bewährt, dass die Anlage vor kurzem erweitert wurde. Lewatit-Ionenaustauscher werden in Sindelfingen auch in der Produktion, und zwar zur Herstellung von Reinstwasser, verwendet. Leserdienst 38

Neues Escher Wyss-Verfahren zur Reinigung von Abwässern durch Kristallisation

In einem grossen Chemiewerk zur Herstellung von organischen und anorganischen Zwischenprodukten werden mit Hilfe einer Escher Wyss-Anlage bei der Reinigung von 30 m³ pro Stunde 13000 kg Glaubersalz pro Stunde gewonnen.

Die Anlage wurde von der Abteilung für Verdampferanlagen der Escher Wyss AG, Zürich (Schweiz), einer Sulzer-Konzerngesellschaft, für Scheldchemie Brunsbüttel, einer gemeinsamen Tochtergesellschaft von Ciba-Geigy AG, Basel (Schweiz) und Bayer AG, Leverkusen (BRD), geplant und ausgeführt.

Die Escher Wyss-Anlage dient der Vorbehandlung des Abwassers. In einem sechsstufigen, horizontalen Kühl-Kristallisator werden die Natriumsulfat-Kristalle in Form von Glaubersalz gebildet. Grosse Dampfektoren senken Druck und Temperatur im Kristallisator und ermöglichen das Auskristallisieren von Glaubersalz.

Wegen ihrer hohen Waschwirkung wurden für die Trennung der Kristalle von der

Mutterlauge Escher Wyss-Schubzentrifugen ausgewählt.

Die Anlage läuft im 24-Stunden-Betrieb und wird von einem Prozessrechner aus einem zentralen Kontrollraum überwacht. Der Prozessrechner regelt die Anlage in allen Betriebszuständen inklusive Anfahren und Abstellen und sorgt auch bei Teillast für eine wirtschaftliche Betriebsweise.

Leserdienst 39

Chemie-Wirtschaft

Ein alteingesessenes Zürcher Unternehmen jubiliert

In Anwesenheit von Bundespräsident Dr. Fritz Honegger und zahlreich erschieener Prominenz aus Politik und Wirtschaft feierte die Friedrich Steinfels AG am 22. Januar 1982 ihr 150jähriges Bestehen mit einem Festakt im Zürcher Rathaus. «Chancen, Herausforderungen und Perspektiven einer mittelständischen schweizerischen Industrieunternehmung» lautete das Generalthema, unter dem die Veranstaltung stand und zu dem Dr. Martin Ungerer, Chefredaktor der Schweizerischen Handelszeitung, Dr. Rudolph Sprüngli, Präsident des Verwaltungsrates der Lindt & Sprüngli AG, Dr. Marc Steinfels, Delegierter und Dr. Eric Steinfels, Präsident des Verwaltungsrates der Friedrich Steinfels AG, sprachen.

Dass es fünf Steinfels-Generationen verstanden haben, Chancen zu nützen und Herausforderungen anzunehmen, beweist die Tatsache, dass die Friedrich Steinfels AG als das bedeutendste unabhängige rein schweizerische Unternehmen der Seifen- und Waschmittelbranche ihr Jubiläum auf einer gesunden wirtschaftlichen Basis begehen kann. Das ist den ständigen Rationalisierungsmassnahmen, der Entwicklung neuer Technologien und der Diversifikation in artverwandte Bereiche zu verdanken. Viele Steinfels-Markenartikel sind heute praktisch allen Schweizern ein Begriff: Maga Buntwaschmittel, Floris Hauptwaschmittel, Niaxa und Protector Vollwaschmittel, Dish-Lav Geschirrspülmittel, Mollo Weichspüler, Zephyr Rasierset, Stärke 77, Mama Steinfels natürlicher Allzweckreiniger, La Nova Creme-seife, Ambra Feinwaschmittel usw.

Schon eine Woche vor dem offiziellen Anlass hatten die 300 Mitarbeiter des Unternehmens samt Angehörigen die Gelegenheit, den runden Geburtstag entsprechend zu feiern. Beim grossen Personalfest war für Speis und Trank, Tanz und Unterhaltung ausreichend gesorgt.

Im Laufe des Jubiläumjahres wird darüber hinaus eine Reihe weiterer Anlässe stattfinden, die allen am Hause Steinfels besonders interessierten Kreisen eine

Möglichkeit zu umfangreicher Information und zu vertieften Kontakten bieten soll.

Sandoz im Jahre 1981

Der Sandoz-Konzern erzielte 1981 einen Umsatz von 5,8 Mrd. Franken. Die Verkäufe des Vorjahres wurden um rund 0,9 Mrd. Franken oder 17,7% übertroffen. In lokalen Währungen beträgt der Anstieg 16,9%. Die Währungsverhältnisse der ersten neun Monate begünstigen die Umsatzentwicklung in Schweizerfranken.

Die Verkäufe der einzelnen Departemente haben sich gegenüber dem Vorjahr wie folgt entwickelt:

	1980 Mrd. Fr.	1981 Mrd. Fr.	Veränderung %
Farben	1,23	1,38	+ 12
Pharma	2,39	2,75	+ 15
Agro	0,34	0,36	+ 6
Saatgut	0,41	0,64	+ 56
Ernährung	0,53	0,64	+ 19
Total	4,90	5,77	+ 18

In Anbetracht der anhaltenden Konkurrentenschwäche und de Wettbewerbedrucks in den meisten Märkten darf die Wachstumsrate des Departementes Farben als befriedigend bezeichnet werden. Die Verkäufe von Pharma haben sich erneut erfreulich entwickelt. Sie schliessen das im ersten Quartal übernommene Ex-Lax Geschäft ein. Die Departemente Agro und Ernährung erzielten weitere Fortschritte. Die starke Umsatzsteigerung in Schweizerfranken von Saatgut ist zu einem guten Teil auf den Einbezug der Ende 1980 erworbenen Firma Zaadunie B. V. zurückzuführen.

Obschon die markante Befestigung des Schweizerfrankens im vierten Quartal zu erheblichen Kurs- und Bewertungsverlusten führte, wird das Konzernergebnis 1981 höher liegen als im Vorjahr. Die Ertragsentwicklung vermochte mit der Umsatzausweitung allerdings nicht Schritt zu halten.

Forschung, Wissenschaft

Forschungspolitik

Das Problem der Früherkennung in Bildungs- und Forschungspolitik *

H. Ursprung

Präsident der ETH Zürich, ETH-Zentrum, 8092 Zürich

Abstract

A modern industrialized nation must not leave the choice of major thrusts in research and education entirely to chance. Rather, a concerted effort should be undertaken, jointly by Universities and Industry, early to recognize important developments of the future. The resulting insights ought to be discussed with respect to their effects in research and educational policies.

Einleitung

Das Problem der Früherkennung in Bildungs- und Forschungspolitik beschäftigt mich als Präsidenten der ETH Zürich immer dann, wenn eine Abteilung unserer Hochschule den Entwurf eines neuen Studienplanes vorlegt. Ich muss mich dann fragen, ob der Studienplan voraussichtlich dazu führen werde, dass jene akademischen Kader ausgebildet werden, die den Bedürfnissen unseres Landes gerecht werden. Das Gründungsgesetz unserer Hochschule von 1854, aber auch der Bundesbeschluss über die Technischen Hochschulen von 1970 halten nämlich beide fest, dass in unserer Tätigkeit den schweizerischen Bedürfnissen besonders Rechnung zu tragen sei. Ganz ausgeprägt beschäftigt mich das Problem der Früherkennung sodann bei der Vorbereitung von Professorenwahlen. In welcher Richtung werden sich unsere Fachgebiete entwickeln? Entstehen neue Fachgebiete, für die Professuren neu zu schaffen wären? Dieses Problem verlangt besonders eingehende Studien in einer Zeit wie der heutigen, in der wir Neues immer nur schaffen können, wenn wir gleichzeitig auf Altes verzichten. In der durch den Personalstopp erzwungenen Auswahl muss das Kriterium der Zukunftsträchtigkeit von Vorhaben besonderes Gewicht erlangen. Die Auswahl richtig zu treffen, wird noch dadurch erschwert, dass nicht selten Gebiete, die zwischen den etablierten Disziplinen entstehen möchten, noch gar nicht gemeldet werden, weil sie nicht über Wortführer verfügen. Dieser Umstand darf aber die für die Gesamtleitung der Hochschule zuständigen Instanzen nicht daran hindern, innovativ Früherkennung zu betreiben. Hochschulplanung reduziert sich

nämlich in erster Annäherung auf die Planung der Wiederbesetzung, Schaffung oder des Verzichts auf Professuren. Hochschulpolitik ist Berufungspolitik. Sie muss zukunftsweisend gepflegt werden. Sind dann die Professoren im Amt, muss ihnen die grösstmögliche Freiheit für die Gestaltung ihrer Tätigkeit geschaffen werden.

Hochschulen sind aber nicht Elfenbeintürme, die nur ein Eigenleben führen. Technische Hochschulen im besonderen sind eingebettet in ein Erwartungsfeld der Beschäftigungswelt. Und so wäre es nicht sinnvoll, wenn die Hochschulplanung losgelöst von Plänen der Beschäftigungswelt vor sich ginge. Vielmehr ist es wichtig, dass beide Teile ihre Absichten kennen und kundtun. Das geschieht gelegentlich, in einzelnen Gebieten sogar regelmässig, nach meiner Erfahrung aber zu wenig systematisch.

Fall-Skizzen

Man hört oft die Aussage, die Gegenwartsprobleme der Schweizer Uhrenindustrie hätten nicht entstehen dürfen; «die Schweiz» hätte rechtzeitig erkennen müssen, dass die Halbleitertechnologie in die Herstellung von Uhren Einzug hält, und «die Schweiz» hätte sich auf diese neuen Entwicklungen einrichten sollen. In der Tat wusste unsere Regierung in den späten fünfziger Jahren um die Bedeutung der Halbleitertechnologie für die Uhrenindustrie; die Signale dafür, vor allem aus USA, wurden durch unsere Ämter gehört und an unsere Uhrenindustrie weitergegeben. An mindestens einer Hochschule und in mindestens einem Forschungslaboratorium der Uhrenindustrie wurde Forschung auf dem Gebiet begonnen, und zwar vor mehr als zwanzig Jahren. Ja es wurde Entwicklungsarbeit geleistet, bis zu einzelnen Prototypen. Auch in Lehrplänen erschien das Gebiet der Halbleitertechnologie. Früherkennung einer wichtigen Entwicklung hatte also stattgefunden, aber die Reaktion auf die Erkenntnis entwickelte nicht die nötige Wucht – ich glaube, weil die betroffene Industrie das entsprechende Produkt nicht rechtzeitig entwickelte und herstellte. Ob das auf eine Fehlbeurteilung des Marktes zurückgeht, oder auf das Fehlen von Risikokapital, oder auf einen Mangel an Risikofreude oder Unternehmungsgeist, ist

* Nach einem Vortrag von Prof. Dr. H. Ursprung in der Basler Chemischen Gesellschaft am 21. Januar 1982

für unsere Betrachtung zunächst unerheblich. Wesentlich ist für dieses Beispiel, dass die Früherkennung einer zukunftssträchtigen Forschungsrichtung zwar erfolgte, dass entsprechende Forschungsergebnisse in unserem Land auch erzielt wurden, dass ihre Bedeutung (im sogenannten Evaluationsprozess) aber nicht erkannt wurde und vor allem ihre Verwirklichung (im sogenannten Valorisationsprozess) nicht, oder ungenügend, sicher aber mit Verspätung erfolgte. Die eben skizzierte Abfolge forschungspolitischen Geschehens lässt sich an vielen Beispielen in vier Phasen gliedern: die Phase der Früherkennung notwendiger Forschung, die Phase der Durchführung entsprechender Forschungsarbeit, die Phase der Evaluation der Ergebnisse, im Hinblick auf die Phase der möglichen Valorisation, d. h. der nutzbringenden Anwendung. Häufig hat man aber den Eindruck, der Weg von der Früherkennung zur Valorisation werde dem Zufall überlassen.

Aus der Sicht der Hochschule steht die Frage nach dem forschungspolitischen Geschehen nicht einmal im Vordergrund. Die Erwartung der Praxis an die Hochschulen betrifft zunächst gar nicht die Forschung, sondern die Ausbildung. Die Praxis ist deshalb an der Bildungspolitik der Hochschulen mehr interessiert als an ihrer Forschungspolitik. Die Forschung aber ist unabdingbare Voraussetzung für eine zeitgerechte Ausbildung und wird deshalb an den besten Hochschulen zu Recht mit der Ausbildung ranggleich behandelt. Sie ist aber Mittel zum Zweck eher als Selbstzweck. Im Innern der Hochschulen ist diese Erkenntnis nicht besonders verbreitet. Mehr als ein bedeutender Industrieführer hat mir aber schon unmissverständlich erklärt, die Grossindustrie sei an Forschungsergebnissen der Hochschulen an sich kaum interessiert. Hingegen sei sie daran interessiert, von der Hochschule Kader zu erhalten, welche die Kunst der Forschung beherrschten; deshalb sei es so wichtig, dass an der Hochschule hochkarätige Forschung betrieben werde. Dabei stellt sich sofort die Frage, ob man die Tätigkeit «forschen» abstrakt erlernen könne. Selbstverständlich lässt sich die Methodik des Ablaufs einer guten Forschungsarbeit grundsätzlich an irgendeinem Gegenstand nutzbringend instruieren: die Folge von Problemstellung, Methodenwahl, Erzielen von Ergebnissen und Diskussion im Lichte anderer Erkenntnisse. Der Forschungsgegenstand darf aber nicht wirklichkeitsfremd sein. Wenn ich selbst meine Forschungssporen am damals moribunden Feld der vergleichenden Anatomie abverdient hätte, wäre ich nicht mit der gleichen Erfolgchance in die entwicklungsbiologische Forschung eingestiegen wie nach einer Schulung in embryologischer und genetischer Forschung. Für die Praxis bedeutet diese Erkenntnis, dass die Bildungspolitik sich nach der Forschungspolitik zu richten hat, und nicht umgekehrt. Diese Forderung erhebt sich vor allem an Hochschulen, deren Tätigkeit auf Innovationen angelegt ist. Sie darf nicht zum Missverständnis führen, Forschung habe erste Priorität und Ausbildung zweite. Im Gegenteil: gerade indem wir unsere Studienpläne auf zukunftsweisende

Forschungsgebiete stützen, stellen wir die hohe Qualität unserer Lehrtätigkeit sicher. Eine Reihenfolge der Prioritäten aufzustellen, ist müssig.

Solchen an sich einfachen Richtlinien nachzuleben, ist an der Hochschule nicht immer einfach. Das sei am Beispiel der Informatik illustriert. Vor Jahr und Tag konnte ich bei einer Werkbesichtigung einer grossen Schweizer Unternehmung der Maschinenbranche feststellen, dass die Mehrzahl von Software-Ingenieuren dieser Unternehmung in der Bundesrepublik Deutschland ausgebildet worden waren. Eine kurze Umschau bei anderen Unternehmungen zeigte, dass auf diesem Gebiet tatsächlich eine sehr grosse Auslandabhängigkeit bestand. Warum war ein entsprechender Studiengang an der ETH Zürich nicht vorhanden? Hatte die Industrie es unterlassen, uns auf den kommenden Bedarf solchermaßen ausgebildeter Kader aufmerksam zu machen? Oder war die Meldung erfolgt, hatte die Hochschule aber nicht reagiert? Die Erkenntnis, dass da ein neues Berufsbild, des Informatik-Ingenieurs, sich abzeichnen und dann zu konkretisieren begann, war entweder nicht rechtzeitig erfolgt oder dann nicht mit der nötigen Beharrlichkeit vertreten worden. Dabei war die nötige Forschungsinfrastruktur längst etabliert! Es dürfte Professor *Eduard Stiefel* (1909–1978) gewesen sein, der die Wichtigkeit der Informatik für die Ausbildung an der ETH Zürich erkannte. Ihm wurde 1944 die Leitung des neugegründeten Instituts für Angewandte Mathematik anvertraut. Professor *Rutishauser* (1918–1970) stand Stiefel ab 1955 zur Seite, und er führte die Studenten nach 1960 in die Programmiersprachen ein. Nutzniesser der ausgezeichneten Lehrveranstaltungen waren aber nicht etwa Absolventen, denen ein Berufsbild «Informatiker» vorschwebte. Vielmehr waren es zur Hauptsache Mathematiker, Physiker und Elektroingenieure, Absolventen also zweier wohletablierter ETH-Abteilungen. Während eines guten Jahrzehnts, noch zwischen 1970 und 1980, wurde dann diese Art von Lehrveranstaltungen nacheinander auch für künftige Bauingenieure, Betriebsingenieure, Vermessungsingenieure, Maschineningenieure und schliesslich (1980) für Chemiker angeboten. Mittlerweile war es aber eine längst bekannte Tatsache geworden, dass Informatiker ein eigenständiges Berufsbild und Betätigungsfeld haben, und die Zeit schien überreif, für deren Ausbildung eine eigene ETH-Abteilung zu errichten. Eine Hochschule ist aber eine Republik von Königen¹, und diese Professoren verteidigen ihre respektiven Reiche zu Recht und von Amtes wegen verbissen, vor allem, wenn Neues in Zeiten finanzieller Restriktionen nur zu Lasten von Bestehendem geschaffen werden kann. So erlebten wir denn an unserer Hochschule engagierte Auseinandersetzungen hauptsächlich zwischen den Mathematikern und den Elektroingenieuren über die Frage, ob eine neue Abteilung geschaffen werden sollte, oder ob es nicht besser wäre, den unbestrittenen neuen Lehrplan einer bestehenden Abteilung einzuverleiben. Stark ver-

¹ Ausdruck des verstorbenen *Karl Schmid*

einfach lauteten die Argumente etwa so: «Wir Mathematiker sind durchaus bereit, unser Lehrangebot in Richtung Informatik zu erweitern.» Oder: «Wir Elektroingenieure sind durchaus bereit, unser Lehrangebot in Richtung Informatik zu erweitern.» Aber, so lautet das Argument weiter: «Unsere Absolventen werden weiterhin Mathematiker resp. Elektroingenieure sein.» Und eben diese Einstellung genügt in einem solchen Fall nicht: denn der Informatik-Ingenieur hat ein eigenes Berufsbild und ist nicht eine Variante eines Mathematikers oder eines Elektro-Ingenieurs. 1981 schliesslich wurde eine eigene Abteilung für Informatik errichtet. Ihre Entstehung hatte zu lange gedauert. Ihre dringende Notwendigkeit ist dokumentiert im Umstand, dass am ersten Tag des ersten Semesters im Oktober 1981 über hundert Studierende dieser neuen Abteilung eingeschrieben waren. Es wird vier Jahre dauern, bis ein namhafter Anteil dieser hundert Erstsemestrigen als diplomierte Informatik-Ingenieure der Praxis zur Verfügung stehen werden. Damit dieser abermalige und normale Verzug nicht allzu gravierende Folgen habe, wurde der Studienplan so angelegt, dass auch Studierende anderer Abteilungen nach ihrem vierten Semester schon im Herbst 1981 in ein fünftes Semester des Informatik-Studiums überwechseln könnten; erfreulicherweise haben bereits 25 Studierende von dieser Möglichkeit Gebrauch gemacht. Das Beispiel zeigt, dass bildungspolitische Mühlen langsam mahlen; selbstkritisch sei es gesagt. Es bleibe aber nicht verschwiegen, dass der Verzug zu einem guten Teil mit den 1970 durch den Gesetzgeber eingeführten Mitspracheverfahren zusammenhängt.

Ich möchte diese Seite des zeitlichen Aufwands nicht mit weiteren Fallstudien belegen, etwa jener der Werkstoff-Ingenieure oder der Biotechnologen. Durch die beiden Stichworte möchte ich nur belegen, dass die Informatik nicht allein dasteht als Beispiel bildungspolitischer Geschehen der jüngsten Vergangenheit und der Gegenwart. Gleichzeitig wage ich die Prognose, dass im Zeichen des beschleunigten Wandels aller Dinge die Hochschulen in ihrer Anpassung eine raschere Gangart werden einschlagen müssen.

Am Beispiel der Informatik möchte ich jetzt die Brücke zurück zur Forschungspolitik schlagen. Es sei in Erinnerung gerufen, dass eine Forschungsinfrastruktur bestand und der Studiengang aus dieser Sicht problemlos aufgebaut werden konnte. Darüber hinaus ist zur Zeit eine neue Professur für Computertechnik in Besetzung. Es ist zu erwarten, dass der neue Professor für Computertechnik sich vermehrt mit dem Entwurf integrierter Schaltungen beschäftigen wird. Wenn man die Entwicklungen der letzten Jahre, vor allem an der Westküste der Vereinigten Staaten verfolgt, so zeichnet sich deutlich ein Bild ab, wonach in den sogenannten «very large scale integrated systems» die Möglichkeit der integrierten Schaltungen sich der theoretischen Grenze nähern. Die Auswirkungen für den Computer-Entwurf, den Computer-Bau, aber auch zahllose Anwendungen in elektrotechnischen Produkten aller Art, sind enorm. Wir an der Hochschule

hoffen natürlich, dass unser neuer Mann in der Computertechnik zusammen mit den Kollegen der Elektrotechnik und der Informatik in Zürich ein «center of excellence» erhalten oder schaffen werde. Aus der entsprechenden Forschungsarbeit werden mit hoher Wahrscheinlichkeit Ergebnisse hervorgehen, deren Evaluation zeigen wird, dass sie verhältnismässig rasch valorisiert werden können. Ich wünsche mir, dass dies in unserem Lande geschehen könnte. Ich wünschte mir, dass es Unternehmungen gäbe, die eine solche Valorisation an die Hand nähmen. Aber wie finden wir sie? Ich kenne den Weg dazu noch nicht. Der Leiter des Forschungslabors einer bedeutenden Grossunternehmung hat sich vor kurzem dahin geäussert, dass wir in der Schweiz gar nicht unter einem Mangel an «centers of excellence» an den Hochschulen leiden, auch nicht unter einem Mangel an «centers of excellence» in der Industrie. Was fehle, sei ihre Deckungsgleichheit. Diese Erkenntnis betrachte ich als Beispiel von Früherkennung erster Ordnung, weist sie doch auf einen grundsätzlichen, strukturellen Mangel hin.

Prognose-Skizzen

Die folgenden Prognose-Skizzen umfassen nicht alle Gebiete, die an Technischen Hochschulen vertreten sind. Vielmehr beschränke ich mich auf drei Beispiele, welche die Leser von CHIMIA besonders interessieren dürften: Chemie, Agronomie und Pharmazie.

Prognose 1:

Die Chemie wird zunehmend von der Biologie beeinflusst werden. Ich bin vollkommen überzeugt, dass dieser Einfluss für die Chemie als Wissenschaft und die Chemische Industrie gewaltige Folgen haben wird. Halten wir uns die Geschichte kurz vor Augen. Die Biologie wurde noch zu meiner Studentenzeit, vor dreissig Jahren, von der Chemie aus vielerorts als eine Praewissenschaft taxiert. Sie ordnete ja, und beschrieb, statt zu erklären. Aber dann kamen Mitte der fünfziger Jahre die Arbeiten von Watson and Crick, welche das Konzept der Information in der Biologie einführten, anfangs der sechziger Jahre jene von Jacob und Monod, welche das Regulationskonzept hinzufügten. Die Möglichkeiten, die das «gene splicing» heute eröffnet, brauche ich in Basel nicht extra hervorzuheben; sie dürften für die Chemie ähnliche Folgewirkungen haben wie die Erfindung des Transistors für die Elektrotechnik. Die Resultate der Erforschung der Biokatalyse brachten neue Dimensionen in das Verständnis chemischer Reaktionen. Die Erkenntnisse der immunologischen Forschung eröffneten neue Wege nicht nur in der Biologie selbst, sondern auch in der Chemie. Die Biologie selbst ist durch diese Entwicklungen in kurzer Zeit eine harte Wissenschaft geworden, die Physik und Chemie ins Auge schauen kann, ohne zu erröten. Darüber hinaus sind diese gewaltigen Fortschritte in der sogenannten biologischen Grundlagenforschung samt und sonders anwendbar geworden, weil sich

parallel dazu eine neue Ingenieurwissenschaft entfaltet: die Biotechnologie. Ihr Hauptanliegen ist die Möglichkeit des «scaling up»: Reaktionen vom Ansatz in der Grössenordnung des Milliliters im Reagenzglas auf die Grössenordnung des Kiloliters im Bioreaktor zu übertragen, unter Überwindung zahlreicher verfahrenstechnischer Hindernisse. Mit dieser Parallelentwicklung ist die Biologie zu einer Wissenschaft geworden, die industriell genutzt werden kann, etwa für die Herstellung von Energieträgern oder anderen Grosschemikalien, von Nahrungsmitteln, bei der Reinigung von Gewässern, aber auch für die Herstellung von Feinchemikalien und Pharmaka aller Arten.

Das Aufkommen der Neuen Biologie, wie ich sie zuweilen genannt habe, wurde nicht überall gleich früh erkannt, die Bedeutung der Biotechnologie schon gar nicht. Erstaunlich ist, wie früh das in Japan der Fall war. Es bleibt zu hoffen, dass sich hierzulande das Phänomen der Quarzruhr am Beispiel biotechnologischer Produktion nicht wiederhole. Unser Land hat nämlich in 25 Jahren wohlüberlegt, mit Schwerpunkten an den Hochschulen in Basel, Genf und Zürich, «centers of excellence» der Grundlagenbiologie errichtet. Der Schweizerische Schulrat hat vor wenigen Jahren beschlossen, an der ETH Zürich das Gebiet der Biotechnologie zu fördern, und hat auf den 1. Januar 1982 hierfür ein eigenes Institut errichtet, dessen Tätigkeit schon bald durch drei Professuren getragen sein wird. Solche Anstrengungen müssen valorisiert werden. An Produkten kann es nicht fehlen.

Prognose 2:

Auch die Agronomie wird vermehrt unter den Einfluss der Biologie kommen. Man ist daran, Erkenntnisse der Pflanzenphysiologie mit jenen der Genetik zu vereinen mit der Zielsetzung, auch Gramineen, statt nur Leguminosen, stickstoffautonom zu machen. Und man denkt an die Möglichkeit, die Salzpumpen der Wurzelzellen von Kulturpflanzen über die Genetik so zu verändern, dass die Flut Plantagen in Küstengegenden gratis bewässert. «Science fiction»? Ist das interessant für die Saatgutbranchen?

Prognose 3:

Die Biologie wird zunehmend Einzug halten in die Pharmazie. Ich glaube, wir seien der Zeit wesentlich näher gerückt, in der wir Pharmaka in kleinsten Dosen, in künstlichen Liposomen eingeschlossen, mit zellspezifischen Antikörpern etikettiert werden applizieren können. Ein kürzlich erfolgreich abgeschlossenes Experiment belegt diese Möglichkeit. Inkubiert man Schaf-Erythrozyten mit künstlichen, unilamellaren Liposomen, so bleiben kaum Liposomen an den Oberflächen der Erythrozyten haften. Verwendet man aber Liposomen, in welche Anti-Erythrozyten-Antikörper eingebaut sind, so setzten sich die Liposomen in dichter Folge auf den Schaferythrozyten fest². Persönlich halte ich dafür,

² H. G. Weder, persönliche Mitteilung.

dass gerade die Schweizer Pharma-Industrie, die ja eine vornehme Tradition in der Herstellung massgeschneiderter Substanzen hat, für diese neuen Wege ein grosses Interesse haben dürfte.

Das waren drei qualitative Beispiele einer Früherkennung auf dem Gebiet der Biologie und ihrer Wechselwirkung mit Chemie, Agronomie und Pharmazie. Ganz kurz möchte ich einen Fall quantitativer Art streifen, wiederum auf den gleichen Gebieten. Ich behaupte, unser Land werde in sehr naher Zukunft zu wenig Chemiker und zu wenig Biotechnologen haben. Im Laufe der letzten Jahre ist die Zahl unserer Chemiestudenten, vor allem der Organiker, so tief geblieben, dass der Bedarf der Industrie an Forschungs-Chemikern nicht mehr wird gedeckt werden können³. Ähnliches gilt für Biotechnologen, dann jedenfalls, wenn wir darunter Wissenschaftler verstehen, die profunde Kenntnisse nicht nur in der Biologie haben, sondern auch in Verfahrenstechnik: das biotechnologische Curriculum, das wir vor zwei Jahren an der ETH Zürich eröffnet haben, vermag noch kaum Studenten anzuziehen.

Früherkennungsprobleme bestehen natürlich nicht nur in den genannten Gebieten. Sie ergeben sich auf der ganzen Front. Im Bauwesen entstehen aus dem neuen Energiebewusstsein völlig neue Anforderungsprofile an die entsprechenden Fachleute. In der Energietechnik, im Maschinen- und Elektroingenieurwesen verlagert sich das Schwergewicht von der energieumwandelnden Maschine zu Entwurf und Konstruktion ganzer Energiesysteme. Es werden Kader in Nukleartechnik fehlen, was im Hinblick auf die sicher wachsende Bedeutung der Kernenergie zu Problemen führen dürfte. In einer ganzen Reihe von Ingenieurgebieten wird «computer-aided design» zu einer Schlüsselmethode. In der Elektrotechnik ganz allgemein herrscht weltweit ein Mangel an Kadern; das kann zu Rekrutierungsschwierigkeiten der entsprechenden Branchen führen, gleich gravierend wie im Falle der Chemie. Die Arbeit der Forstingenieure ist inhaltlich, aber auch methodisch in einem deutlichen Wandel begriffen. Für die Vermessungsingenieure haben die Satelliten neue Möglichkeiten eröffnet. In der Physik bereiten sich grosse Akzentverschiebungen vor, vor allem auf dem Gebiet der Kern- und Teilchenphysik.

Auch diese Liste ist keineswegs vollständig. Auf allen Gebieten müssen die Anstrengungen verstärkt werden, Hochschulen und Wirtschaft möglichst frühzeitig auf wichtige Entwicklungstendenzen aufmerksam zu machen.

Wie weiter?

Lehre und Forschung in der Schweiz lassen sich sehen. Es gibt da und dort Schwächen, aber es gibt auch Stärken und sogar einige ausgesprochene Spitzen. Das gleiche lässt sich im grossen und ganzen von unserer Industrie sagen. Dieses Ergebnis ist, was Forschungs- und Bil-

³ A. Hartmann: Courage pour le Progrès. Vortrag vor der Schweiz. Gesellschaft für Chemie-Industrie. 18. Juni 1981

dungspolitik betrifft, weitgehend pragmatisch entstanden. Die Frage stellt sich, ob die Grundhaltung des Pragmatismus auch für die Anforderungen der Zukunft genüge. Ich glaube es nicht.

Was wird getan, was ist zu tun? Ich möchte aus der Sicht der Hochschule sprechen und hoffen, damit ein Echo der Industrie zu erzeugen. An der ETH Zürich werden seit eh und je bei jedem Wahlverfahren für die Besetzung einer Professur Vertreter der Praxis beigezogen. Ich halte dieses Vorgehen für richtig und glaube, es wäre nützlich, wenn es sich an allen Hochschulen einbürgern würde. Ähnliches gilt für Studienpläne. Schon mehrmals haben wir Entwürfe von Studienplänen Vertretern der Praxis zur Stellungnahme unterbreitet und sehr wertvolle Anregungen erhalten, die zu Änderungen solcher Studienpläne geführt haben. Auch dieses Verfahren möchte ich als nachahmenswert empfehlen. Die Hochschule bringt sich damit keineswegs in ein Abhängigkeitsverhältnis von der Industrie. Es ist ja nicht die Industrie, die am Schluss entscheidet; die Entscheidungsfreiheit bleibt in der Hochschule. Aber die Stimme der Industrie wird gehört und in der Industrie wird gleichzeitig die Stimme der Hochschulen bei wichtigen Fragen gehört. Beides ist wichtig, wenn Hochschule und Industrie nicht nur am gleichen Strick ziehen wollen, sondern auch in der gleichen Richtung.

Unsere Schweserhochschule, die EPFL, ist noch einen Schritt weiter gegangen. Sie hält auf Stufe Hochschulleitung regelmässige Kontakte mit einem permanenten «comité industriel». Die ETH Zürich bewegt sich jetzt in ähnlicher Richtung, und wir erhoffen davon eine weitere Intensivierung der Industriekontakte.

Alle diese Massnahmen sind aber insofern punktuell, als sie in der Regel eine einzige Hochschule betreffen, die das Gespräch mit einer Auswahl von Unternehmungen der Industrie führt. Potentiell viel wirkungsvoller wäre nach meiner Ansicht ein Instrument, das Früherkennungssignale einer sehr grossen Zahl von Experten aus Hochschule und Industrie sammelt, verdichtet und weitergibt. An ein solches Instrument denkt der Schweizerische Wissenschaftsrat in seinem jüngsten Bericht «Forschungspolitische Zielvorstellungen 1980»⁴. Die Idee ist, den grossen Sachverstand etwa des Forschungsrates des Nationalfonds, der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft, der Schweizerischen Geisteswissenschaftlichen Gesellschaft, der Schweizerischen Akademie der Medizinischen Wissenschaften, der Schweizerischen Akademie der Technischen Wissenschaften zu mobilisieren und daraus heraus umfassende Meldungen zu übermitteln an die Entscheidungsträger in Lehre, Forschung und Wirtschaft. Diese Arbeit wird vor allem forschungsinhaltlicher, also qualitativer Art sein.

Daneben dürfen wir quantitative Probleme nicht unterschätzen; sie betreffen die Frage des Nachwuchses. So

nützt es z. B. nichts, wenn ein Instrument der geschilderten Art erkennt, dass Biotechnologie für die Arbeit der Chemischen Industrie in der Zukunft grosse Bedeutung erlangen wird, wenn hierfür Curricula entwickelt, Institute errichtet und Professuren geschaffen werden, darüber hinaus die Industrie Forschungs- und Entwicklungsprogramme aufbaut, Infrastrukturen schafft, wenn dann keine gut ausgebildeten Kader vorhanden sind. Wir müssen also Sorge tragen, dass die Studentenzahlen in der Chemie im weitesten Sinne wieder steigen. Das Problem des zu erwartenden Unterbestandes an Absolventen verdient meiner Meinung nach dieselbe Aufmerksamkeit wie jenes der Überbestände, wo bekanntlich alles Denkbare unternommen wird, den Numerus Clausus zu verhindern. Das Problem der Unterbestände wurde vor einigen Jahren, also rechtzeitig erkannt. Jetzt muss es noch gelöst werden, und zwar vordringlich in der Chemie. Hochschul institute, vor allem im Bereich der Organischen Chemie, müssen sich überlegen, ob sie zusehen sollen, wie potentielle Chemiestudenten sich in benachbarten Instituten und Ausbildungsgängen, etwa der Biochemie, der Molekularbiologie und der Mikrobiologie ansiedeln, oder ob sie ihr eigenes Lehr- und Forschungsprogramm vermehrt jenen für Studenten ganz offensichtlich attraktiveren Gebieten zuwenden sollen, unter Anpassung der Studienpläne. Ein einfacher Weg würde darin bestehen, dass organisch-chemische Institute Lehre und Forschung vermehrt Fragen der Funktion grosser Moleküle widmen würden, nicht nur ihrer Struktur und ihrer Synthese. Hochschulleitungen fragen sich, ob die traditionelle «ordre de bataille» im Bereich der Chemie, der Biologie und der Pharmazie noch richtig sei, ob also z. B. die herkömmlichen Abschnittsgrenzen der organischen, anorganischen, physikalischen und technischen Chemie einerseits, der Biochemie, Molekularbiologie, Biophysik, Mikrobiologie, ja Zellbiologie andererseits noch zeitgemäss seien, und zwar im Hinblick auf die Absolventenzahlen. Hochschulleitungen sind hier dankbar, wenn von seiten der Industrie nüchterne Ratschläge eintreffen. Ich möchte betonen, dass ich diese Überlegungen nicht wegen möglicher Rationalisierungen anstelle; sie sind wissenschaftsimmanent.

Zusammenfassung

Ein moderner Industriestaat kann es sich nicht leisten, die hauptsächlichsten Stossrichtungen von Forschung und Ausbildung einfach dem Zufall zu überlassen. Sonst werden in Zukunft Hochschulen und Unternehmen häufiger als früher von neuen Situationen überrascht. Mangelnde Voraussicht in der Planung von Curricula z. B. hat zu Kadernmangel auf dem Gebiet des Software-Ingenieurwesens geführt. Mutmassliche wichtige Entwicklungen müssen rechtzeitig erkannt und im Hinblick auf ihre bildungs- und forschungspolitischen Konsequenzen diskutiert werden. An dieser Diskussion müssten Industrie und Hochschulen gleichermaßen beteiligt sein.

⁴ Bern, 1981.

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.

HMOVG: An Interactive Computer Program Based on the Hückel Molecular Orbital Model and Making an Extensive Use of Graphic Facilities *

Michel Roch, Jean-Jacques Combremont and Jacques Weber **

Laboratory of Computational Chemistry, University of Geneva,
30 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Geneva 4, Switzerland

Abstract

HMOVG (*Hückel* Molecular Orbital Vector General) is basically a Hückel Molecular Orbital (HMO) program making an extensive use of interactive graphic facilities provided by a calligraphic display system. Most of the input is made from a data tablet and the output is treated graphically on the display monitor. This enables the user to enter by a rough drawing the system to be calculated and then to visualize interactively the HMO electronic structure and wave functions.

Computer graphics techniques are now widely used in a large range of chemical applications [1–5]. Indeed most problems in molecular structure and dynamics, conformational analysis and chemical reactivity should benefit from an adequate representation on a computer graphics equipment. The 3D visualization of molecular systems, interconversion processes and reaction mechanisms can be of great value to the chemist, in helping him estimating the chemical behavior, and ultimately the reactivity of the system.

In this laboratory, much work has already been devoted to the implementation of computer techniques in chemistry [6, 7], particularly in the field of computer graphics [5, 8]. We now have access to an interactive computer graphics system consisting of a PDP 11/60 minicomputer and a Vector General 3404 calligraphic display system (for a detailed description of the configuration, see ref. 5). Our main interest is to use this equipment in both fields of education and research in chemistry. Actually, our computer graphics project aims at developing applications in three different areas: (i) molecular modelling, making full use of the possibilities of the equipment to visualize 3D objects; (ii) representation of dynamic processes in molecules such as intramolecular rearrangements; (iii) visualization of molecular properties derived from quantum chemical calculations. In view of the difficulty for a non-specialist to analyze and interpret the results of such calculations, this last application is particularly important if one wishes to popularize the use of quantum chemical models. In this communication, we describe the first development we have made in this field.

* Received February 23, 1982.

** Author to whom correspondence should be addressed: Dr. J. Weber.

The simplest model of quantum chemistry is undoubtedly the HMO method [9]. This model, which treats only the π electrons of the system, is very successful in interpreting some physical and chemical properties of unsaturated organic compounds. This explains why the HMO model is still used nowadays in organic chemistry [10]. However, for large π systems, introduction of the system topology in the form of a connectivity matrix and analysis of the results coming out as a long series of numbers can be a time consuming task, not always exempt of errors. This prompted us to develop a computer program based on the HMO model, but using as much as possible interactive graphic devices for input and output.

Program description

The HMOVG program is made of seven overlaid parts: (i) the user terminal input/output (I/O); (ii) the graphic input; (iii) the geometry optimization; (iv) the HMO calculation; (v) for molecules with degenerate energy levels and of C_{nv} or D_{nh} symmetry, the construction of new eigenvectors respecting the molecular symmetry; (vi) the output on a printer-plotter and (vii) the graphic output on the display monitor.

The part dealing with I/Os on the terminal needs the user to answer a few short questions concerning program options. Then, the graphic input, made from a data tablet, allows the user to build the so-called Hückel connectivity matrix reflecting the topology of the π electrons system. The molecular geometry is simply entered through an approximate drawing (Fig. 1) of the π skeleton on the data tablet. The user can at every moment check his input by visualizing on the graphic monitor the echoed picture made of the bonds entered so far.

After the input, the geometry optimization program calculates the exact atomic coordinates of the planar π electrons system. To this end, the Hückel connectivity matrix is used as a starting point and algorithms have been developed which search for cycles and branchings in the molecule. All bonds are assumed to have the same length; bond angles are supposed to be 120° in a branching or the exact value in a cycle. In order to respect the

molecular configuration in a branching, a test is made from the approximate molecular drawing to determine whether three consecutive bonds are in cis or trans position. The HMO calculations are then performed by using a standard program with the QL algorithm for matrix diagonalization [11].

In cases of molecules with C_{nv} or D_{nh} symmetry, the program is able to build a new set of eigenvectors respecting the symmetry. To this end, the user has to specify, through the data tablet, the atoms defining the molecular mirror plane(s).

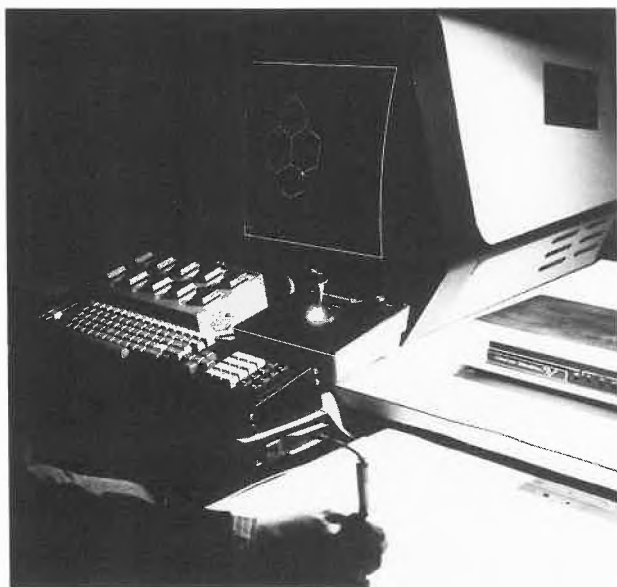


Fig. 1: The data tablet and the display monitor of the graphic equipment while entering the pyrene molecule.

We have previously developed a package of routines allowing to draw printer-plots on the line printer [5]. Optionally, HMOVG makes use of this package for producing a printer-plot of the molecular skeleton with atom numbering, a diagram of the Hückel energy levels and a schematic representation of any molecular orbital. In addition, a conventional listing of all the HMO results may also be obtained.

Most part of the informations provided by the results may be presented graphically in the form of a diagram of the energy levels for the π electrons with the corresponding electronic population and a representation of any molecular wave function. Each schematic orbital is made of π atomic lobes superimposed to the molecular skeleton and scaled in proportion to their weight in this orbital, one half of the lobe being hachured according to the sign of the corresponding component (Fig. 2). This graphic output makes use of the interactive I/O devices. Using several potentiometers, it is possible to scale the whole picture or the molecular orbital schematic drawing and to rotate or translate the molecule. In addition, for

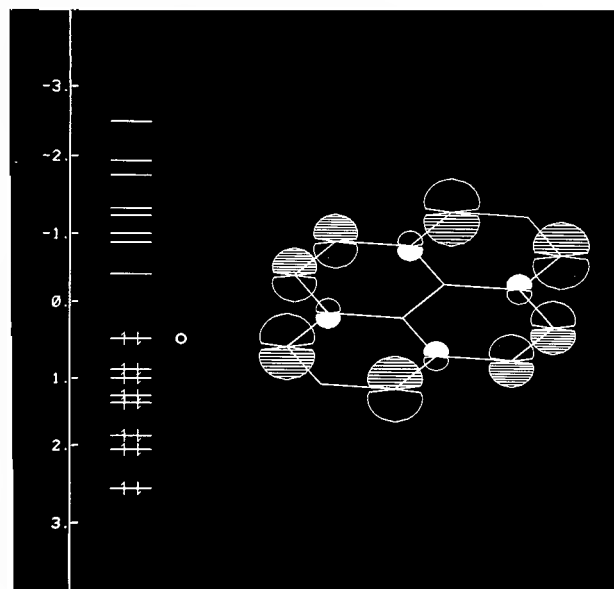


Fig. 2: The monitor displaying the electronic energy levels and the highest occupied molecular orbital of pyrene.

aesthetic reasons, it can be useful to uniformly scale the π lobes and this is made possible through another dial. In order to avoid the problem of 3D lobes, we have chosen to represent 2D lobes which are always bound to stay in the xy plane of the display [12], independently of the molecular rotation, our 2D π lobe being a geometrically correct representation only when the molecule is located in the yz plane. Finally, the cursor echoed on the screen allows to select through the data tablet any other molecular orbital to be represented.

Since this program is in use in our department, it has proved to be very useful and convenient through its interactive graphic capabilities. Indeed it can readily be used by chemists without any prior knowledge of computer science, since all the graphic I/Os are self-explanatory. The next step in this project will be to develop similar interactive graphic programs for more sophisticated molecular orbital models and work in this direction is in progress.

The program has been written in FORTRAN and runs under the operating system RSX-11M. A listing of the program with instructions for its use is available upon request. However, the reader should be aware that the graphic part of the program makes full use of the particularities of the graphic software.

Acknowledgement

This work is part of project Nr. 2.132-0.78 of the Swiss National Science Foundation.

References

- 1 R. Langridge: Chem. Ind. (London) 475 (1980).
- 2 J. L. Fox: Chem. Eng. News 58 (27), 27 (1980).

- 3 T. M. Dyatt, A. J. Stuper and G. S. Zandler: J. Chem. Inf. Comput. Sc. 20, 28 (1980).
- 4 S. C. Stinson: Chem. Eng. News 58 (24), 24 (1980).
- 5 J. Weber, G. Bernardinelli, J. J. Combremont and M. Roch; in «Proceedings of Eurographics 80» (ed. C. E. Vandoni) p. 139, North-Holland, Amsterdam (1980).
- 6 J. Weber and F. Celardin: CHIMIA 30, 236 (1976).
- 7 N. Thalmann and J. Weber: CHIMIA 31, 361 (1977).
- 8 N. Thalmann-Magnenat: «Application de la méthode Hartree-Fock-Slater. Structures électroniques et visualisation des orbitales moléculaires», Thèse de doctorat, Université de Genève (1977).
- 9 E. Heilbronner and H. Bock: «Das HMO Model und seine Anwendung», Verlag Chemie, Weinheim (1968).
- 10 H. Vogler: Tetrahedron Lett. 229 (1979).
- 11 B. T. Smith, J. M. Boyle, B. S. Garbow, Y. Ikebe, V. C. Klema and C. B. Moler; in «Lecture Notes in Computer Science, Vol. 6, Matrix Eigensystem Routines – EISPACK Guide», p. 330, Springer, New York (1974).
- 12 Conventionally the x axis is chosen as the horizontal axis of the display, whereas y is the vertical one; z is thus the 3D depth axis.

Vortragsreferate

Biochemische Vereinigung Bern

25. Januar 1982

Prof. Dr. H. Jörnvall, Karolinska Institut, Abteilung für Chemie, Stockholm/Schweden

Structural, Functional and Evolutionary Relationships Among Dehydrogenases

Introduction

Pyridine-nucleotide linked dehydrogenases frequently reveal isozymes, multiple enzyme types or other variations. Comparisons of different forms show important structure-function relationships and evolutionary properties. In particular, this applies to alcohol dehydrogenase and related enzymes, which illustrate many properties of protein changes in general. Presently, some of the variations that make alcohol dehydrogenase valuable for study of protein relationships are summarized. Conclusions applicable to proteins in general are given, including those derived from recent discoveries on sorbitol dehydrogenase and on «short» non-conventional alcohol dehydrogenases [1]. Finally, further relationships are indicated and main characteristics emphasized.

Factors that make variations of alcohol dehydrogenases suitable for study

Known basic structure and enzymology of one form. Although most different forms have mainly been studied by protein-chemical methods, the interpretations of the data greatly benefit from the fact that the tertiary structure and enzymology of one form, the zinc-containing horse liver enzyme, is established from extensive crystallographic and enzymatic analyses (review in [2]).

Diversity of characterized forms. Alcohol dehydrogenase has been structurally analyzed from seven species, and the enzymes range over a wide field with different forms and properties: mammalian enzymes [2], an avian enzyme [3], insect [4–6], yeast [7] and bacterial [2] proteins. This spread of forms permits a coupling with correspondingly large variations in properties. General conclusions on variations in protein structures may therefore be deduced.

Mutant forms. Several mutant and strain differences have been determined for alcohol dehydrogenases [4, 5, 8, 9], allowing

direct correlation between a residue exchange in a complex structure and an altered functional property. For example, the contribution of an arginine residue to the binding of the coenzyme-pyrophosphate was directly established by comparisons of wild-type and mutant structures [8]. This illustrates the use, in structure-function correlations, of a mutant as a highly specific, naturally performed chemical modification.

Isozymes. Alcohol dehydrogenases illustrate isozymes due to both allelic variabilities and to multiple gene loci. These isozyme forms not only offer functional interpretations but also seem to represent early stages in a general scheme of development of new protein functions [10]. The horse enzyme's E and S subunit structural differences belong to those that can be interpreted in functionally altered properties. The human alcohol dehydrogenase system appears especially complicated, with probably at least six related protein chains already known, α , β and γ (cf. [2]), π and χ [11, 12], and sorbitol dehydrogenase [1], thus demonstrating repeated gene duplications.

Two different forms of alcohol dehydrogenase. Alcohol dehydrogenases occur in two different forms in nature, «long» enzymes with zinc at the active site and «short» enzymes not requiring zinc [1]. Although possibly of a distant relationship, they show examples of convergent evolution. More importantly, these different forms illustrate the existence of building units in protein structures, and show that the same catalytic functions can be solved in different ways.

Other enzymes with structures like alcohol dehydrogenase. Sorbitol dehydrogenase is structurally intermediate between two of the characterized alcohol dehydrogenases (in a region around the active site there are 17 identities in 45 residues towards either of the horse liver or yeast alcohol dehydrogenases). Different bioactivities are therefore associated with the same basic structure.

General characteristics of protein variations among related forms

The different variations of alcohol dehydrogenases illustrate general rules that govern the development of protein structures over long time periods.

Functionally important regions. The most conserved region between widely separated alcohol dehydrogenases (from yeast

and horse liver) is one contributing to the active site [7]. However, even this region does show amino acid exchanges also affecting functionally important residues (f. ex. the arginine discussed above) and in no place are more than three consecutive residues conserved in the primary structure. Alcohol dehydrogenase therefore shows that although functionally important residues are best conserved, long conserved regions (as in glyceraldehyde 3-phosphate dehydrogenase and cytochrome c) need not be a general phenomenon.

Gaps and deletions/insertions. Alcohol dehydrogenases have insertions/deletions relative to each other, the longest known being a 21-residue stretch missing in the yeast enzyme but present in the horse enzyme. It forms a separate loop on the surface confirming the general conclusion that large deletions/insertions in enzymes with conserved functions occupy superficial regions not involved in catalysis.

Compensated exchanges. Alcohol dehydrogenase is one of few enzymes where the presence of compensated exchanges have been shown [13]. The exchanges then conserve total space relationships, and demonstrate that when the function is unaltered (but only then) during protein evolution, the tertiary structure is more critical than the primary structure.

Conserved residues. Glycine is the most conserved residue among widely different alcohol dehydrogenases. This demonstrates that the absence of a side-chain is a critical property in many positions.

Duplications. Alcohol dehydrogenase genes have been submitted to several duplications (cf. Isozymes, above). Although little studied, this duplicatory tendency appears large in relation to that of other dehydrogenases characterized. It is even possible that a parallelism may exist between tendency to gene duplications and to mutational events [10]. A molecular reason is not clear but the observation may be of interest for the molecular biology of protein developments.

Shift in function. Sorbitol and alcohol dehydrogenases offer a good example of two related enzymes where functional properties are shifted beyond the isozyme stage, thus illustrating steps in the evolution of new proteins in a scheme: Enzyme → Isozymes → Different enzymes → Different proteins (where each arrow indicates duplications followed by accumulations of mutations).

Recent progress and extensions

Sorbitol dehydrogenase is of further interest. The finding of an enzyme with a different specificity and extensive structural variations from other enzymes (alcohol dehydrogenases), which in turn differ widely, offer possibilities of better insight into structure-function relationships, and into the nature of building units in protein developments. The complete structure determination of sorbitol dehydrogenase is therefore important and presently in progress.

Similarly, aldehyde dehydrogenases and possibly aldehyde reductases, although yet structurally little studied, are of metabolic and functional interest in relation to alcohol dehydrogenase. Finally, alcohol dehydrogenase itself is of further interest. The human enzyme forms, with three known isozyme amino acid exchanges (2, 9, 14) and with new forms less sensitive to the classical inhibition by pyrazole (11, 12) are, of value to elucidate functional roles of alcohol dehydrogenases and related enzymes.

Conclusion

The different structures show the presence of *building units* in proteins, emphasize *functional* properties in evolution, and show that new structures are generally formed by *variations* from existing forms.

Summarized by the author

References

- 1 H. Jörnvall, M. Persson and J. Jeffery: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 78, 4226 (1981).
- 2 C.-I. Brändén, H. Jörnvall, H. Eklund and B. Furugren: The Enzymes, 3rd edn, 11, 103 (1975).
- 3 H. von Bahr-Lindström, L. Andersson, K. Mosbach and H. Jörnvall: FEBS Lett. 89, 293 (1978).
- 4 M.F. Schwartz and H. Jörnvall: Eur. J. Biochem. 68, 159 (1976).
- 5 D.R. Thatcher: Biochem. J. 187, 875 (1980).
- 6 C. Benyajati, A.R. Place, D.A. Powers and W. Sofer: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 78, 2717 (1981).
- 7 H. Jörnvall: Eur. J. Biochem. 72, 425 and 443 (1977).
- 8 C. Wills and H. Jörnvall: Nature, 279, 734 (1979) and Eur. J. Biochem. 99, 323 (1979).
- 9 D. Berger, M. Berger and J.-P. von Wartburg: Eur. J. Biochem. 50, 215 (1974).
- 10 H. Jörnvall: in Dehydrogenases Requiring Nicotinamide Coenzymes (J. Jeffery, Ed.) Birkhäuser, Basel, pp. 126 (1980).
- 11 T.-K. Li, W.F. Bosron, W.P. Däfeldecker, L.G. Lange and B.L. Vallee: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 74, 4378 (1977).
- 12 X. Parés and B.L. Vallee: Biochem. Biophys. Res. Commun. 98, 122 (1981).
- 13 H. Jörnvall, H. Eklund and C.-I. Brändén: J. Biol. Chem. 253, 8414 (1978).
- 14 A. Yoshida, C.C. Impraim and I-Y. Huang: J. Biol. Chem. 256, 12430 (1981).

Chemische Gesellschaft Zürich

27. Januar 1982

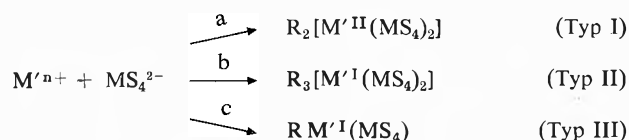
Prof. Dr. Achim Müller, Anorganische Chemie I der Universität Bielefeld, Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

Übergangsmetall-Schwefel-Komplexe und -Cluster sowie ihre bioanorganische Relevanz

Während in der Komplexchemie für längere Zeit phosphorhaltige Liganden eine dominierende Rolle gespielt haben, hat in den letzten Jahren das Interesse für schwefelhaltige Liganden zugenommen. Hierzu hat sicherlich ihre Bedeutung für metallhaltige biologische Systeme wesentlich beigetragen. In den meisten Fe-, Cu- und Mo-Enzymen bzw. -Proteinen, die für Redox- und Elektronentransfer-Vorgänge in biologischen Prozessen verantwortlich sind, spielen schwefelhaltige Liganden eine entscheidende Rolle. Andererseits sind jedoch auch Struktur- und Elektrochemie von «Übergangsmetall-Schwefel-Komplexen» ausserordentlich interessant.

Im Vortrag wurden neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Komplexchemie mit einfachen schwefelhaltigen Liganden (S^{2-} , S_2^{2-} , SR^- , MoS_4^{2-} , $MoOS_3^{2-}$, WS_4^{2-} , WOS_3^{2-}) sowie Zusammenhänge mit relevanten bioanorganischen Problemstellungen besprochen.

Mit Thiometallaten lassen sich Hetero-Metall-Komplexe gewinnen, die strukturell sehr interessant sind und/oder ungewöhnliche elektronische Eigenschaften haben. Während sich in Gegenwart weiterer Liganden eine Vielzahl neuartiger Verbindungen mit Käfig- oder Catena-Strukturen bilden [1], erhält man auch im «reinen» System $M^{n+}/MS_4^{2-}-M^{n+}/MS_4^{2-}$ -Komplexe mit verschiedener Elektronenpopulation und Struktur, die sich mit organischen Kationen R^+ ausfällen lassen (Angabe formaler Oxidationsstufen):



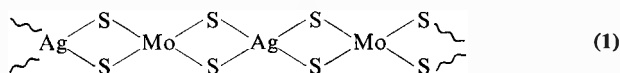
I: z. B. $[M'(WS_4)_2]^{2-}$ ($M' = Fe, Co$) [1]

II: $[Fe(MS_4)_2]^{3-}$, $[Co(WS_4)_2]^{3-}$, $[Cu(MS_4)_2]^{3-}$ ($M = Mo, W$)

III: $RM'(MS_4)$ ($M' = Fe, Co, Cu, Ag$; $M = Mo, W$).

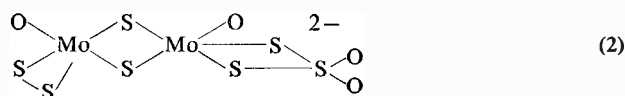
Komplexe des Typs II (wie z. B. die oben angegebenen) entstehen aus solchen des Typs I durch Reduktion mit BH_4^- oder unmittelbar nach der oben angegebenen Gleichung (b) ($[Fe(-MoS_4)_2]^{3-}$ und $[Cu(MS_4)_2]^{3-}$ bilden sich bemerkenswerterweise direkt aus M^{2+} und MS_4^{2-}). Von Salzen zweier Komplexe mit verschiedener Elektronenpopulation, nämlich $[Co(WS_4)_2]^{n-}$ ($n = 2, 3$) wurden jetzt erstmals vollständig Kristallstrukturen bestimmt (ebenfalls von allen anderen Komplexen des Typs II). Komplexe des Typs III (vgl. unten) bilden sich z. T. neben solchen des Typs II.

$MoOS_3^{2-}$, MoS_4^{2-} und ReS_4^- ergeben (z. B. als PPh_4^+ -Salze) mit der 488 nm Linie eines Ar-Lasers Resonanz-Raman-Spektren mit zahlreichen Obertönen. Mit Hilfe dieses Effektes lässt sich auch sehr eindrucksvoll die Art der Koordination des MoS_4^{2-} -Liganden in Komplexen bestimmen [1], wie z. B. im $RAg(MoS_4)$. (Aus dem Spektrum, mit einer dominanten verstärkten $\nu(MoS)$ -Bande bei $435 [cm^{-1}]$ sowie 8 Obertönen, folgt das Vorhandensein eines (symmetrisch) doppelt verbrückenden Liganden). In der Verbindung hat das komplexe Anion, wie auch in den folgenden isostrukturellen Komplexen des Typs III nämlich $RFe(MoS_4)$, $RCo(MoS_4)$ sowie $RCu(MS_4)$ und $RAg(MS_4)$ ($M = Mo, W$; $R = PPh_4^+$), wahrscheinlich folgende Catena-Struktur



Diese Verbindungen bilden sich gegenüber denen des Typs II (Dreikern-) bevorzugt mit MoS_4^{2-} (hohe Elektronendichte am Schwefel) und weichen Kationen (Cu^I , Ag^I).

Thiomolybdate (und -wolframate) sind sehr reaktiv, da sie sich z. B. infolge intra-molekularer Redoxreaktionen leicht zersetzen. Bei Reaktionen mit Nucleophilen (bewirken meist S^0 -Abstraktion wie z. B. CN^-) oder Elektrophilen (z. B. S_8) erfolgt meist auch Reduktion des Metalls durch einen S^{2-} -Liganden [1]. In Gegenwart von CN^- bildet sich im System MoO_4^{2-}/S^{2-} u. a. das bemerkenswerte kubanartige Clusteranion $[Mo_4^{III}S_4(CN)_{12}]^{8-}$ (1) (mit Relevanz zu $Mo^{III}Fe_3S$ -Clustern und Bedeutung für Problemstellungen der präbiotischen Koordinationschemie) und aus S_8 und $MoOS_3^{2-}$ entstehen in organischen Lösungsmitteln $[OMo^{IV}(S_4)_2]^{2-}$, $[Mo_2^{V}O_2S_2(S_4)_2]^{2-}$ sowie in Gegenwart von O_2 $[Mo_2^{V}O_2S_2(S_2)(S_3O_2)]^{2-}$ (2) (die ersten beiden Komplexe mit S_4^{2-} , der letzte mit einem Dithio-sulfat-Liganden!).



Bei der letzten Reaktion entsteht in Gegenwart von $FeCl_2$



ein neuartiger $FeSMo$ -Komplex (interessant im Zusammenhang mit dem Nitrogenaseproblem) mit dem ersten substituierten Thiometall-Liganden (Substitution $S^{2-} \rightarrow S_2^{2-}$ im $MoOS_3^{2-}$).

Bemerkenswert im Zusammenhang mit der möglichen Bedeutung von Thio(cyano)molybdaten für die chemische Evolution ist [1], dass aus dem bekannten $[(CN)_4MoS_2Mo(CN)_4]^{6-}$ das entsprechende vierfach negative Anion reversibel erhalten werden kann.

Die Komplexchemie des Molybdän mit S_2^{2-} -Liganden ist voller Überraschungen. Sowohl der einzige bekannte diskrete Metall-Schwefel-Cluster ($[Mo_3S(S_2)_6]^{2-}$) als auch der einzige Komplex der nur S_2^{2-} -Liganden enthält ($[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$) gehören zu dieser Stoffklasse [1]. Im Zusammenhang mit der Koordinationsvielfalt sollten die beiden tetranuklearen Spezies $[Mo_4(NO)_4S_{13}]^{4-}$ und $[Mo_4(NO)_4OS_{12}]^{2-}$ erwähnt werden, die etwa gleiche Stöchiometrie besitzen und vier verschiedene Koordinationsarten der S_2^{2-} -Liganden aufweisen. Bei der Reaktion des zuletzt genannten S_2^{2-} -Komplexes mit CN^- bildet sich $[Mo_4S_4(NO)_4(CN)_8]^{8-}$ (mit zentraler kubanartiger Einheit) unter Umwandlung des tetragonal-bisphenoidalen $Mo_4(S_2)_4(S_2)_2$ -Aggregates und Knüpfung von zwei Metall-Metall-Bindungen. Die Reaktion von S_2^{2-} -Gruppen mit CN^- ist im Zusammenhang mit der Desaktivierung der Xanthinoxidase interessant. Autoreferat

Literatur

- 1 A. Müller, E. Diemann, R. Jostes und H. Bögge: *Angew. Chem.* 93, 957 (1981); *Int. Ed. Engl.* 20, 934 (1981).

Chemische Gesellschaft Basel

18. Februar 1982

Prof. Dr. Hans Batzer, Ciba-Geigy AG, 4002 Basel

Aspekte des Makromoleküls

Die Bedeutung der chemischen Industrie in Basel beruht in erster Linie auf der Erforschung und Synthese von Werkstoffen. Die Produktion von Werkstoffen ist jedoch ebenfalls in der chemischen Industrie angesiedelt, sie hat ein Volumen von ca. 100 Millionen Jato erreicht. Was bedeutet dies im Wirtschafts-geschehen im Vergleich zu anderen Werkstoffen wie Metallen oder Aktivitäten wie Elektro/Elektronik-, Automobil-, Textil-industrie usw. Es zeigt sich in den letzten 20 Jahren ein beispiel-loses Wachstum, weitere Industrien mit hoher Umsatzzunahme sind die Herstellung von Agrarchemikalien und Aluminium, jedoch mit absolut geringerem Anteil am Bruttosozialprodukt. Das Makromolekül, Substanzen aus ihm, Vorgänge an und mit ihm stehen im Mittelpunkt vielfältigen Geschehens, sowohl im industriellen Bereich mit der Tangierung der Herstellung wichtiger Konsumgüter (Fasern, Elastomere, Werkstoffe usw.) und höchst anspruchsvoller Spezialitäten (Klebstoffe, Elektronik-hilfsstoffe, Verbundwerkstoffe usw.) als auch der Verknüpfung mit den Voraussetzungen tierischen und pflanzlichen Lebens. Das wurde vereinfacht durch das Bild eines Kreises demonstriert, aus dem ersichtlich wird, dass wir fast überall das Gebiet der reinen Chemie verlassen und interdisziplinär andere Fachgebiete beanspruchen, die als Extreme von Ingenieurwissen-schaften und angewandter Physik bis zur Biologie reichen.

Je ein Halbkreis unterteilt die natürlichen und synthetischen, überwiegend industriellen Merkmale; die Übergänge, die sich überall finden, z. B. Holz, Genetic Engineering, werden speziell

hervorgehoben und am Beispiel der Membranen und ihrer biologischen und industriellen Bedeutung besprochen. Der industriell/technologische Sektor wird nach der Anzahl Stoffe und Phasen klassifiziert; Funktion und Beanspruchungen wie Werkstückherstellung, Korrosionsschutz, Isolation, Kleben, Gewichtsverminderung oder -erhöhung, Festigkeitsverbesserung usw. klassifizieren die Systeme weiterhin.

Eine Gegenüberstellung der beiden Halbkreise zeigt neben viel Gemeinsamem, wie die durch den makromolekularen Aufbau bedingte Stabilität, auch signifikante Unterschiede, die die Überlegenheit der in der Natur vorkommenden Produkte erklären: Die Natur benutzt immer Systeme, wie beginnen erst, mit den Mehrphasenprodukten diese Möglichkeiten zu benutzen. Der Trend, natürliche Makromoleküle in ihrer Systembildung zu kopieren, wird erläutert. Hier werden grosse Chancen für weitere Verbesserungen und neue Einsatzgebiete synthetischer Stoffe und in Kombination auch natürlich vorkommender Produkte gesehen. Für interdisziplinär zusammengesetzte Teams ergeben sich wissenschaftlich und industriell grosse und lohnende Möglichkeiten.

Autoreferat

Biochemische Vereinigung Bern

19. Februar 1982

Prof. Dr. M. Liefländer, Institut für Physikalische und Makromolekulare Chemie, Universität Regensburg, D-8400 Regensburg

Zur Biochemie der Proteolipide

Vor etwas mehr als 30 Jahren beschrieben J. Folch-Pi und M. B. Lees [1] eine Proteinfraction, die sie aus der Weissen Substanz des Gehirns von Säugetieren mit organischen Lösungsmitteln extrahieren konnten. Sie nannten diese Art von Proteinen deshalb auch *Proteolipide*.

Proteolipide kommen als Membrankomponenten in vielen Bakterien-, Pflanzen- und Tierzellen vor, es sind Lipid-Protein-Komplexe, die sich in Chloroform/Methanol (2:1; V/V) lösen und sich aus dieser Lösung nicht mit Wasser extrahieren lassen. Relativ viel von diesem Material konnte man aus Mitochondrien und Chloroplasten isolieren. Die hydrophoben Proteolipide aus diesen Organellen unterscheiden sich von denen aus Myelin unter anderem darin, dass sie offenbar keine kovalent gebundenen Fettsäuren enthalten. Ihr Molekülmassenbereich erstreckt sich von 2300 bis 35000 Dalton. Es ist wahrscheinlich, dass viele dieser Proteine hydrophobe, in Membranen eingebettete Untereinheiten verschiedener membranständiger Enzym-Komplexe und Transportsysteme sind [2]. Der Ca^{2+} -ATPase-Komplex aus sarcoplasmatischem Reticulum verfügt über eine Proteolipid-Untereinheit mit kovalent gebundener Fettsäure. Vermutlich trägt dieses Proteolipid zur Ausbildung wirkungsvoller Ca^{2+} -Ionen-Kanäle bei [3]. Proteolipide wurden auch in Na^+ , K^+ -ATPase-Komplexen gefunden [4].

Lees und andere [5] wiesen bereits auf die Schwierigkeiten hin, ein experimentelles Verfahren zur Klassifizierung einer Gruppe von Proteinen zu verwenden. Sie stellten jedoch fest, dass in Abwesenheit funktioneller Kriterien die Bezeichnung Proteolipid brauchbar ist, um gewisse hydrophobe, in Chloroform/Methanol lösliche Membranproteine zu beschreiben.

Neuerdings schlägt Milton J. Schlesinger [6] eine andere Definition für «Proteolipide» vor. Danach soll ein Proteolipid ein Protein sein, das einen Lipidrest (z. B. eine Fettsäure) als Teil seiner Primärstruktur enthält. Diese Definition ist der von Glycoproteinen analog. Lipoprotein wäre sicher eine bessere

Bezeichnung als Proteolipid, doch ist dieser Name schon für eine Klasse von Blutplasma-Proteinen vergeben, die wasserlösliche, aus Lipiden und Proteinen bestehende Komplexe darstellen und dem Transport wasserunlöslicher Lipide in wässrigen Medien dienen. Alle bisher sequenzierten delipidierten Plasma-Lipoproteine, die Apolipoproteine Apo A I, Apo A II, Apo C I, Apo C II und Apo C III enthalten offenbar keine mittelbar oder unmittelbar kovalent gebundenen Fettsäuren [7]. Man sollte daher in diesem Fall eher von «Liphophoren Proteinen» als von Lipoproteinen sprechen und den Ausdruck Lipoprotein für jene Proteine reservieren, zu deren Primärstruktur kovalent gebundene Fettsäuren zählen.

In diesem Sinn sind zahlreiche, aus der Umhüllung tierpathogener Viren isolierte Glycoproteine zugleich Lipoproteine, genauer Glycolipoproteine. Hierzu gehören u. a. transmembrane Virus-Hüll-Proteine wie das G-Protein des Vesiculären Stomatitis Virus, das HA-Protein der Influenza- und Newcastle Disease Viren, das F-Protein des Sendai-Virus, die E_1 - und E_2 -Proteine des Semliki-Virus sowie des Corona-Virus [6].

Es gelang fernerhin, eine substantielle Zahl von Lipoproteinen (= Proteolipide im Sinne Schlesingers) in Extrakten aus Gewebekultur-Zellen unterschiedlicher Herkunft gelelektrophoretisch nachzuweisen, wobei man die Zellen zuvor mit ^3H -Palmitat inkubiert hatte. Ungefähr 20–50 diskrete Proteinbanden in einem Molekülmassenbereich von 10000 bis 100000 Dalton wurden in der SDS-Gelelektrophorese fluorographisch sichtbar. Durch Behandlung derartiger Gele mit Hydroxylamin liess sich die radioaktive Markierung der Proteine der zuvor mit ^3H -Palmitat inkubierten Zellen entfernen [8].

Das 58 Aminosäurereste enthaltende Lipoprotein der äusseren Membran von E.coli wurde von V. Braun und Mitarbeitern [9] isoliert und sequenziert. Über die ϵ -Aminogruppe ihres C-terminalen Lysinrestes ist die Polypeptidkette an das Mureinnetz gebunden, ihr N-terminaler Aminosäurerest ist Glycerylcystein, an das zwei Fettsäuren in Ester- und eine Fettsäure in Amid-Bindung geknüpft sind. Als Fettsäuren wurden im wesentlichen Palmitinsäure, cis-Vaccensäure, 9,10-Methylenhexadecansäure und Palmitoleinsäure ermittelt. Neben dem murein gebundenen Lipoprotein existiert in der äusseren Membran noch freies Lipoprotein [10].

Aus mit Toluol oder Phenylethanol behandelten E.coli-Zellen kann man eine Precursor-Form des Lipoproteins isolieren. Dieses Prälipoprotein besitzt die gleiche C-terminale, 58 Aminosäurereste umfassende Struktur des Lipoproteins, verfügt aber noch über eine aus 20 Aminosäureresten bestehende «Signal-Sequenz», die sehr wahrscheinlich für den Transfer des Lipoproteins zur äusseren Membran hin verantwortlich ist [11]. Die für das Prälipoprotein zuständige mRNA wurde isoliert und ihre Basensequenz ermittelt. Sie enthält insgesamt 322 Basen. Für die Codierung der 78 Aminosäurereste des Prälipoproteins sind 234 Basen erforderlich. Eine 38 Basen umfassende Region vor dem Startcodon und eine 50 Basen umfassende Region nach dem Stopcodon wird nicht übersetzt. In zellfreien Systemen bewirkt diese mRNA die Synthese des Prälipoproteins [12]. Das DNA-Gen, das die Synthese der Prälipoprotein-mRNA codiert und steuert, wurde isoliert und durch Clonieren vermehrt. Seine Basensequenz korrespondiert mit der der mRNA, wie die vollständig sequenzierte Primärstruktur dieses Prälipoprotein-Gens zeigt [13].

Wie zahlreiche Untersuchungen, u. a. an einer glycerolabhängigen Mutante von Salmonella typhimurium sowie an E.coli ergaben, wird der nichtacylierte Glycerolrest von Phosphatidylglycerol unter Ausbildung einer Thioetherbindung mit der SH-Gruppe des Cysteinrestes auf das Apolipoprotein übertragen. Anschliessend kommt es zur Bindung der Fettsäuren, die ihrerseits aus einem bereits vorhandenen Phospholipid-Pool stammen, was u. a. durch Experimente an Cerulenin behandelten Bakterienzellen gezeigt werden konnte. Die Biosynthese des Murein-Lipoproteins dürfte somit den in Abb. 1 gezeigten Verlauf haben [14].

Proteolipide sind u. a. Baubestandteile des Myelins und machen ca. $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ des gesamten Myelinproteins aus. Homogenisiert man Hirngewebe in Chloroform/Methanol (2:1), so lösen sich die Proteolipide in der org. Phase. Aus dieser können die beiden Komponenten des Proteolipids durch Dialyse gegen Lösungsmittel steigender Polarität und zunehmenden Säuregehalt getrennt werden. Das Proteolipid behält auch nach Abtrennen der Lipide als Proteolipidapoprotein (PLA) seine Löslichkeit in Chloroform/Methanol bei, es ist aber auch in Wasser löslich. Der Lipidanteil macht etwa $\frac{1}{3}$ des Proteolipids aus und besteht grösstenteils aus sauren Phospholipiden, vorwiegend Triphosphoinositiden. Da letztere nur durch Ansäuern getrennt werden, vermutet man das Vorliegen elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen diesen Lipiden und elektrisch geladenen Seitenketten des Proteins. Man führt die Wasserlöslichkeit des PLA auf diese freigesetzten, elektrisch geladenen Gruppen zurück [15].

Elektrophoretisch gereinigtes PLA aus Myelinfraktionen des Zentralnervensystems von Mensch und Säugetieren besitzt eine rel. Molekülmasse von 25000 Dalton. Es enthält auffallend viele hydrophobe Aminosäurereste und weist einen relativ hohen Anteil an Cystin-Cystein auf. Von insgesamt 11 Cysteinsten pro Molekül sind letztlich 6 an der Ausbildung von 3 Disulfidbrücken beteiligt. Die reduzierten Cystein-SH-Gruppen liegen offenbar in einem hydrophoben Kernbereich, da sie nur nach Denaturierung des Proteins mit Säure SH-Reagenzien zugänglich werden [16].

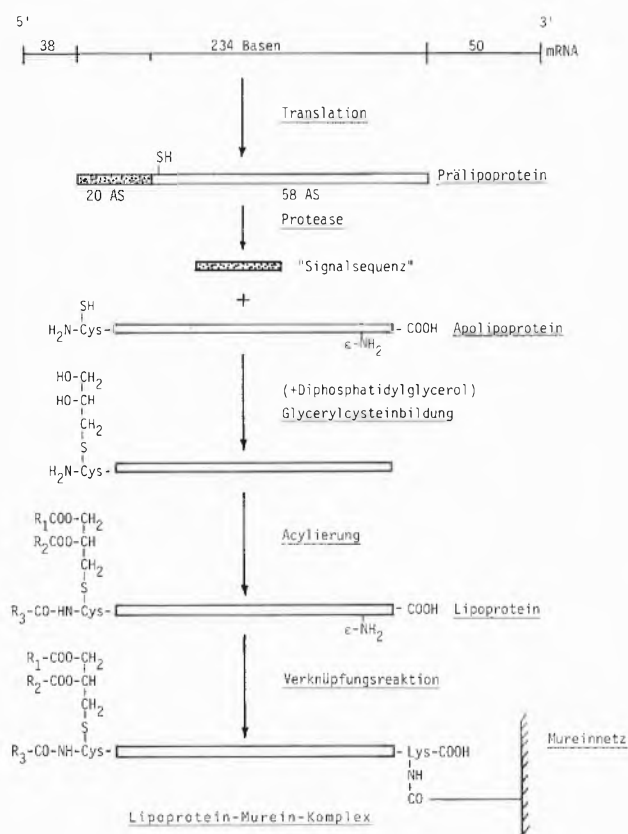


Abb. 1: Biosynthese des Lipoproteins der äusseren Membran von *E. coli*.

Ein interessantes Merkmal der chemischen Zusammensetzung des PLA sind kovalent gebundene Fettsäuren, die etwa 2–3 % des PLA-Gewichts ausmachen [17]. Bezogen auf eine relative

Molekülmasse von 25000 Dalton sind das 3 Mol Fettsäure pro Mol PLA, die nicht Teil eines komplexen Lipids, sondern esterartig an Serin- oder Threoninreste gebunden sind. Die Untersuchung tryptischer Peptide aus PLA aus Rattenhirn ergab, dass von 12 löslichen tryptischen Peptiden nur zwei kovalent gebundene Fettsäuren enthielten [18].

Die Analysen der CD-Spektren des PLA in 2-Chlor-ethanol ergaben einen α -Helix-Anteil von nahezu 100 %, in wässriger Lösung von 60–70 %. Selbst in 8 M Harnstoff oder 6 M Guanidiniumchlorid behielt PLA noch 60 % seiner organisierten Sekundärstruktur bei. Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen ergaben, dass die Position der Tryptophanreste durch 8 M Harnstoff oder 6 M Guanidiniumchlorid nur wenig beeinflusst wird. In Chlorethanol gelöst sind die Tryptophanreste des Proteins völlig entblösst. Der Transfer aus diesem Lösungsmittel in 6 M Guanidiniumrhodanid führte wieder zum Einschluss der Fluorophoren in den hydrophoben Kern des Proteinmoleküls [19].

PLA lässt sich gut in Phospholipid-Liposomen einbauen. Die Bestimmung der Phasenübergangstemperatur an reinen Lipid- sowie an Lipid-PLA-Liposomen mit Hilfe der Differential-Scanning-Kalorimetrie [20], ESR-spektroskopische Untersuchungen [21] und die Messung der relativen Intensitäten von Ramanbanden in Abhängigkeit von der Temperatur [22], wurden für Lipid-PLA-Systeme so gedeutet, dass sich das in die Lipid-Doppelschicht inkorporierte PLA mit einem «starrten Mantel aus Grenzlipiden» umgibt.

Fouriertransformierte Deuterium-NMR-Spektren, die von einer Reihe von Lipid-Protein-Systemen mit spezifisch deuterierten Phospholipiden aufgenommen wurden, stehen diesen Deutungen allerdings entgegen. PLA aus Rinder- bzw. Menschenhirn wurde in alkylkettendeuterierte Dimyristoylphosphatidylcholin-Liposomen eingebaut. Das jeweilige Protein übte oberhalb der Phasenübergangstemperatur T_c keinen merklichen Einfluss auf die Anordnungen der Alkylketten in den Membranen aus. Cholesterol erhöhte oberhalb von T_c die Ordnung der Alkylketten, doch verhinderten beide, – sowohl Cholesterol als auch das jeweilige PLA –, eine Kettenkristallisation unterhalb von T_c [23].

PLA lässt sich auch in «Schwarze Filme» inkorporieren. Zugabe des Proteins in eine oder die andere Kammer führte in Gegenwart von 0,1 M NaCl zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Lipidmembran [24].

Es wird sicher sehr interessant sein, in den kommenden Jahren die Eigenschaften der Lipoproteine (= Proteolipide) zu studieren, die einen wesentlichen Beitrag zum Thema «Membranstruktur und Funktion» leisten. Autoreferat

Literaturverzeichnis

- 1 J. Folch-Pi, M. B. Lees: *J. Biol. Chem.* 191, 807 (1951).
- 2 M. B. Lees, J. D. Sakura, V. S. Sapirstein und W. Curatolo: *Biochim. Biophys. Acta* 559, 209 (1979).
- 3 D. H. MacLennan: *Can. J. Biochem.* 53, 251 (1975).
- 4 P. M. D. Hardwicke und J. W. Freytag: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 102, 250 (1981).
- 5 M. B. Lees und J. D. Sakura: *Research Methods in Neurochemistry*, ed. N. Marks and R. Rodnight, Vol. 4, 345 (1978). New York-London: Plenum Press.
- 6 M. J. Schlesinger: *Ann. Rev. Biochem.* 50, 193 (1981).
- 7 P. Nilsson-Ehle, A. S. Garfinkel und M. C. Schotz: *Ann. Rev. Biochem.* 49, 667 (1980).
- 8 M. F. G. Schmidt und M. J. Schlesinger: *J. Biol. Chem.* 255, 3334 (1980).
- 9 V. Braun: *Biochim. Biophys. Acta* 415, 335 (1975).
- 10 J. M. Di Rienzo, K. Nakamura und M. Inouye: *Ann. Rev. Biochem.* 47, 481 (1978).
- 11 S. Inouye, S. Wang, J. Sekizawa, S. Halegoua und M. Inouye: *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 74, 1004 (1977).

- 12 K. Nakamura, R. M. Pirtle, I. L. Pirtle, K. Takeishi und M. Inouye: *J. Biol. Chem.* 255, 210 (1980).
- 13 K. Nakamura und M. Inouye: *Cell* 18, 1109 (1979).
- 14 J. J. C. Lin, J.-S. Lai und H. C. Wu: *Febs Lett* 109, 50 (1980).
- 15 H. C. Agrawal und B. K. Hartman: *Proteins of the Nervous System*, ed R. A. Bradshaw und D. M. Schneider: Sec. Edition, 145–169 (1980). New York: Raven Press.
- 16 S. A. Cockle, R. M. Epand, J. G. Stollery und M. A. Moscarello: *J. Biol. Chem* 255, 9182 (1980).
- 17 J. Folch-Pi und P. J. Stoffyn: *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 195, 86 (1972).
- 18 J. Jolles, J. L. Nussbaum, F. Schoentgen, P. Mandel und P. Jolles: *Febs Lett.* 74, 190 (1977).
- 19 S. A. Cockle und R. M. Epand: *J. Biol. Chem.* 253, 8019–26 (1978).
- 20 J. M. Boggs, D. D. Wood, M. A. Moscarello und D. Papahadjopoulos: *Biochemistry* 16, 2325 (1977).
- 21 J. M. Boggs, W. J. Vail und M. A. Moscarello: *Biochim. Biophys. Acta* 448, 517 (1976).
- 22 D. F. H. Wallach, S. P. Verma und J. Fookson: *Biochim. Biophys. Acta* 559, 153 (1979).
- 23 D. M. Rice, M. D. Meadows, A. O. Scheinman, F. M. Goni, J. C. Gomez-Fernandez, M. A. Moscarello, D. Chapman und E. Oldfield: *Biochemistry* 18, 5893 (1979).
- 24 H. P. Ting-Beall, M. B. Lees und J. D. Robertson: *J. Membr. Biol.* 51, 33 (1979).

Berner Chemische Gesellschaft

24. Februar 1982

PD Dr. U. Krähenbühl, Institut für anorganische Chemie, Freiestrasse 3, 3012 Bern

Warum sind die Dinosaurier ausgestorben?

Folgerungen aus der Untersuchung von Sedimentproben

Das Aussterben aller Dinosaurier, die die Erde während 140 Millionen Jahren bevölkert hatten, zusammen mit etwa der Hälfte aller Tier- und Pflanzenarten zwischen Kreidezeit und Tertiär vor 65 Millionen Jahren ist ein grosses geologisches Geheimnis. Es gab wenig Hinweise auf die Ursache und liess Raum für viele Spekulationen. Dies scheint sich jetzt zu ändern. Verschiedene Forschergruppen fanden in maritimen Sedimentproben aus diesem geologischen Zeitalter Staubspuren extraterrestrischen Ursprungs.

Die Sedimente aus dieser geologischen Schicht bestehen ausschliesslich aus Skeletten kleiner Einzeller, den Foraminiferen und aus verkalkten Überresten von einzelnen Pflanzen, dem Nannoplankton. Durch mikroskopische Untersuchungen kann damit die Grenze zwischen Kreidezeit und Tertiär bestimmt werden. Bemerkenswert ist nun, dass in allen Proben aus dieser geologischen Schicht, die an Land und in Meeressedimenten gefunden wurden, eine bedeutende Anreicherung an Edelmetallen wie Gold, Iridium und Osmium nachgewiesen werden kann. Zur Analyse standen uns Proben zur Verfügung, die aus einem Tiefseebohrkern und maritimen Ablagerungen aus Tunesien stammen. Die Proben erhielten wir von Prof. Hsü am Geologischen Institut der ETH Zürich.

Wie werden solche Proben untersucht? Die interessierenden Elemente, von denen in einer 1-g-Probe nur $0.01\text{--}50 \times 10^{-9}$ g vorkommen (dies entspricht einer Menge von $0.01\text{--}50$ mg pro Tonne Sediment!), wurden mittels der sehr empfindlichen Aktivierungsanalyse vorgenommen. Dazu wurden die Proben mit Neutronen im Reaktorzentrum Würenlingen bestrahlt und die resultierende Gammastrahlung gemessen. In unseren Proben wurde ein bis zu 30fach erhöhter Iridiumgehalt bestimmt. Aus Untersuchungen an ähnlichen Sedimentproben anderer Herkunft folgt, dass diese Erhöhung weltweit recht ähnlich ist. Diese Anreicherung mit Iridium muss extraterrestrischen Ursprungs sein, weist solches Material doch einen bis zu 1000fach höheren Gehalt an Edelmetallen als die Erdkruste auf. Schätzt man diesen Gehalt an Edelmetallen und die Gesamtmenge an extraterrestrischem Material ab, das sich gleichmässig über die Erde verteilt haben muss, so entspricht die Masse einem Körper von etwa 10 km Durchmesser.

Weitere Erkenntnisse über die möglichen Folgen des Einschlags eines solchen Himmelskörpers stammen aus Untersuchungen der Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotopen in diesen Tiefseeproben. Diese wurden von Prof. Hsü am Geologischen Institut der ETH Zürich vorgenommen und deuten darauf hin, dass es unmittelbar an der Grenze Kreidezeit-Tertiär während etwa 1000 Jahren zu einer weltweiten Abkühlung kam, der in den folgenden 40000 Jahren eine bedeutende Erwärmung folgte. Die Verteilung der Kohlenstoff-Isotopen der Sedimentproben weist darauf hin, dass die Meeresorganismen in jenem Zeitalter stark dezimiert wurden und der dadurch zunehmende Gehalt an Kohlendioxid in der Atmosphäre einen temporären Treibhauseffekt ausgelöst hat.

Es kann somit kein Zweifel bestehen, dass die Erde am Ende der Kreidezeit von einem aussergewöhnlichen kosmischen Ereignis getroffen wurde.

Es ist möglich, aber vorläufig wissenschaftlich kaum zu beweisen, dass das Auftreffen eines solchen extraterrestrischen Körpers die direkte Ursache für die drastischen Veränderungen von Fauna und Flora war. Das Szenario für das Aussterben der Dinosaurier sähe dann so aus, dass durch die beim Einschlag hochgeschleuderten Staubmassen die lebensnotwendige Photosynthese – wie im Winter – zum Erliegen kam und die Nahrungskette unterbrochen wurde. Falls es sich um den Einschlag eines Kometen handelte, könnten die im Schweif von Kometen nachgewiesenen Cyanide zu einer tödlichen Vergiftung geführt haben. Es erscheint aber auch möglich, dass die Dinosaurier durch die festgestellte Erwärmung der Erde einem Hitzestress erlegen sind.

Künftige Untersuchungen werden den Einschlagskrater, der bis zu 100 km Durchmesser aufweisen dürfte und möglicherweise vom Meer bedeckt ist, zu lokalisieren suchen. Durch Abtrennen der die Iridium-Anomalie tragenden Komponente sollte eine bessere Beschreibung des extraterrestrischen Materials möglich sein. Es sollte zudem versucht werden, aus den beobachteten Phänomenen zwischen Ursache und mittelbarer Wirkung zu unterscheiden.

Es gibt neuerdings Hinweise darauf, dass möglicherweise auch andere erdgeschichtlich bedeutende Änderungen der Tier- und Pflanzenwelt durch einen extraterrestrischen Einfluss ausgelöst worden sind, so zum Beispiel am Übergang Oligozän zum Eozän vor 30 Millionen Jahren.

Autoreferat

Angewandte Chemie / Chemie-Ingenieurwesen

Thermische Sicherheitsuntersuchungen eines Natrium-2,4,5-trichlorphenolat-Reaktionsgemisches *

Hans Künzi

F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., CH-4002 Basel

Abstract

A series of thermal safety investigations was carried out with a model reaction mixture composed of sodium 2,4,5-trichlorophenolate, sodium hydroxide, sodium chloride, ethylene glycol and some polyethylene glycols. The main goal was to provide additional data concerning the thermal stability of this model reaction mixture which is of interest in connection with the well-known accident at Seveso by means of methods not used before. Thermal-stability data of the reaction mixture under isochoric and isobaric conditions in isothermal and temperature-programmed tests were determined. Moreover, long-term tests and experiments under adiabatic and heat accumulation conditions were performed.

The obtained results show that the investigated model reaction mixture can decompose exothermally at a very slow rate at temperatures above 160°C, however, the first stage of the decomposition reaction proceeds at an appreciable rate only at temperatures above 200°C. The experiments under adiabatic conditions and the heat accumulation tests indicate that the reaction mixture cannot warm up purely adiabatically *within a few hours* from 160°C to temperatures which would lead to a dangerous thermal run-away reaction; an external heat supply would be required.

1. Einführung

Bei der Abklärung der möglichen Ursachen des Unfalls in Seveso stellt sich unter anderem die Frage nach der thermischen Stabilität des zur Herstellung von 2,4,5-Trichlorphenol verwendeten Reaktionsgemisches. Entsprechende Untersuchungen mittels Differentialthermoanalyse wurden mit Modellreaktionsgemischen ausgeführt [1,2]. Im Anschluss an diese Untersuchungen (insbesondere von [1]) wurden in unseren Laboratorien weitere, ergänzende, thermische Sicherheitsuntersuchungen durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde ebenfalls das Modellreaktionsgemisch, bestehend aus Natrium-2,4,5-trichlorphenolat, Natronlauge, Natriumchlorid, Äthylenglykol sowie Polyäthylenglykolen [1] verwendet, das gemäss den vorhandenen und zugänglichen Unterlagen demjenigen im Reaktionskessel in der Icmesa entspricht [3].

Das Modellreaktionsgemisch wurde insbesondere bezüglich thermischer Beständigkeit im Temperaturbereich von 120–220°C näher untersucht. Dabei hatten die Studien hauptsächlich zum Ziel, im Sinne einer Differen-

tialdiagnose und Vertiefung weitere Messresultate und Ergebnisse über die thermische Stabilität des Reaktionsgemisches zu erarbeiten. Es galt vor allem auch bisher noch nicht verwendete Instrumente und Methoden einzusetzen, da ja erfahrungsgemäss die Resultate thermischer Sicherheitsuntersuchungen stark von der Arbeitsmethode, den Messbedingungen und der Messtechnik abhängig sind [4, 5, 6, 7]. Ausserdem galt es mit im Vergleich zur Mikrothermoanalytik grösseren Probemengen zu arbeiten, die thermische Beständigkeit des Reaktionsgemisches unter isochoren, isobaren und adiabatischen Bedingungen zu untersuchen sowie Langzeit- und Wärmestau-Untersuchungen durchzuführen.

Für die Messungen wurden zwei Modellreaktionsgemische verwendet, die in unabhängigen Laboransätzen gemäss [1] hergestellt wurden. Alle thermischen Untersuchungen wurden mit beiden Reaktionsgemischen (Bezeichnung: RG 77/3 bzw. RG 80/3) durchgeführt; aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in diesem Bericht aber meist nur die Resultate eines Reaktionsgemisches angegeben. Die Zusammensetzung der beiden Reaktionsgemische wurde mit Hilfe potentiometrischer Messungen und gaschromatographischer Untersuchungen bestimmt; im Rahmen der analytischen Messgenauigkeit waren sie identisch.

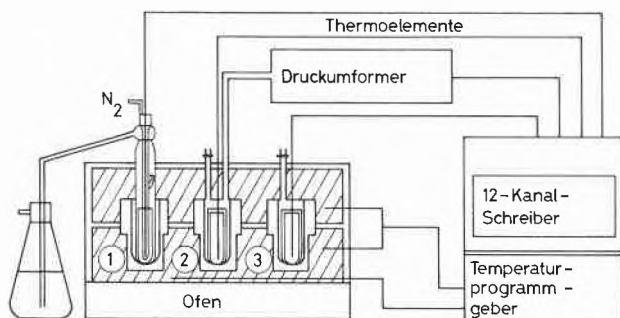
2. Thermische Standard-Untersuchungen

Die Reaktionsgemische wurden zunächst mit dem routinemässig für alle thermischen Sicherheitsuntersuchungen [4] verwendeten Instrument TZP untersucht (TZP steht für *thermische Zersetzungsprüfung*). Bei diesem Gerät handelt es sich um eine von Roche entwickelte Modifikation des bekannten Geigy-Kühner-Testapparates [4, 8, 10] zur Prüfung auf Exothermie im offenen Gefäss. Das TZP-Instrument erlaubt jedoch die gleichzeitige Untersuchung von Proben unter isochoren und isobaren Bedingungen, wobei im gleichen Ofen, also unter identischen thermischen Bedingungen gearbeitet wird. Im Gegensatz zur ursprünglichen Geigy-Kühner-Methode werden die Temperaturen nicht nur absolut, sondern ähnlich wie bei DTA/DSC-Methoden auch differentiell erfasst.

Mit dem Gerät (vgl. Abb. 1) können die Bereiche beginnender Zersetzungen, also der sogenannte onset-Bereich,

* Gekürzte Fassung eines Vortrages vor einer Fachgruppe der DECHEMA (4. November 1980, Frankfurt am Main)

nicht nur aufgrund der Temperaturkurven, sondern auch mit Hilfe der Druckkurven ermittelt werden. Dies wird besonders deutlich bei isotherm durchgeführten Experimenten, da bei konstant gehaltener Temperatur jede Druckänderung eine Reaktion bzw. Zersetzung bedeuten muss. Die Methode liefert gut reproduzierbare Resultate und ermöglicht mit repräsentativen Proben den unmittelbaren Vergleich zwischen isochorer und isobarer Reaktion. Sie ist aber bezüglich thermischer Empfindlichkeit (Erfassungsgrenze: 10 mW/g) der mikrothermoanalytischen und den Wärmestaumethoden (vgl. [9]) unterlegen. Ferner eignet sich die Methode nicht zur Bestimmung kalorimetrischer Grössen wie z. B. Reaktions- oder Zersetzungsenthalpien.



① Offenes Rohr: mit N_2 -Begasung (normalerweise), Messfühler in einem Glasschutzrohr

② Miniautoklav: 7,2 ml Volumen, Messfühler in einem Metallschutzrohr

③ Referenz: Graphit

Probenmenge: 1–2 g bzw. 1,5–2 ml

Temperaturerfassung: Eisen/Konstantan-Thermoelemente, Bereich von 20–400 °C, absolut und differentiell

Druckerfassung: mit TYCO-Drucktransducer, 0–200 bar bzw. 0–20 bar

Arbeitsweise: mit linearem Temperaturprogramm (dynamisch) und/oder isotherm

Abb. 1: Schema der Apparatur für thermische Zersetzungsprüfungen (TZP)

2.1 Dynamische TZP-Tests

Die in den dynamischen TZP-Tests (temperaturprogrammiert von 20–360 °C, Heizrate von 2.5 K/min) mit dem Reaktionsgemisch RG 80/3 erhaltenen Resultate sind aus Abb. 2 und Tabelle 1 ersichtlich. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in Abb. 2 neben der Druckkurve nur die differentiellen Temperaturkurven angegeben, die absoluten Temperaturkurven wurden weggelassen.

Die Resultate zeigen, dass das Reaktionsgemisch nach einer endothermen Schmelzphase im Bereich von 80–100 °C sowohl im Miniautoklaven als auch im offenen Rohr bis zu einer Temperatur von ca. 200 °C stabil bleibt, danach zersetzt es sich exotherm. Im *Miniautoklaven*

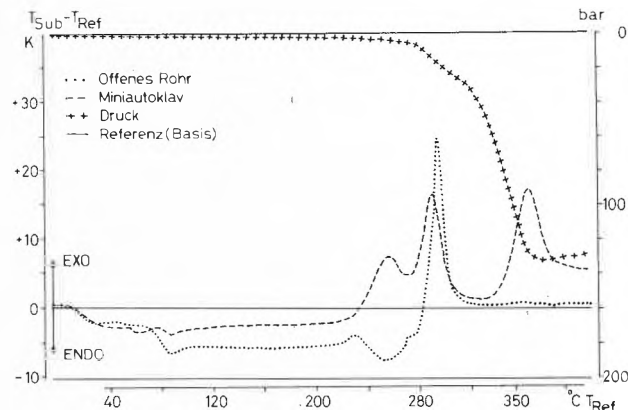


Abb. 2: Thermische Zersetzungsprüfung (TZP); Messkurven des 2,4,5-Trichlorphenolat-Modellreaktionsgemisches unter dynamischen Bedingungen (2.5 K/min).

(Abkürzung MA) zersetzt sich das Reaktionsgemisch dreistufig mit Peakmaximumpositionen bei 258 °C, 291 °C und 357 °C. Die während der Zersetzung erreichten maximalen Temperaturen, die maximalen Temperaturanstiegsgeschwindigkeiten und der Druckverlauf (vgl. Tabelle 1) zeigen, dass die drei Stufen der exothermen Zersetzung nur mässig heftig sind. Allerdings fällt bei der Beurteilung der Druckkurve die starke Druckentwicklung während der dritten Zersetzungsstufe auf. Im *offenen Rohr* (Abkürzung OR), unter isobaren Bedingungen, zersetzt sich das Reaktionsgemisch exotherm in zwei Stufen. Nach dem Vorpeak bei 231 °C findet sich ein Hauptpeak bei 296 °C; der dritte Peak fehlt. Aufgrund der differentiellen Temperaturkurven ergibt sich sowohl für die Zersetzung unter isobaren als auch für diejenige unter isochoren Bedingungen ein onset-Bereich um 205 °C; der Verlauf der Druckkurve spricht nicht dagegen.

Die dynamischen TZP-Versuche, die mit beiden Reaktionsgemischen mehrmals durchgeführt wurden, erbrachten gut übereinstimmende Resultate. Im Sinne einer ersten Beurteilung ergibt sich aus den unter diesen Messbedingungen erhaltenen Resultaten folgendes:

- Die exotherme Zersetzung des Reaktionsgemisches verläuft unter isochoren und isobaren Bedingungen ab Temperaturen von 200 °C mit signifikanter Geschwindigkeit.
- Beide Zersetzungen sind mehrstufig. Die erste, vorgelegerte, relativ schwach exotherme Zersetzungsstufe befindet sich nahe der zweiten, heftigeren Zersetzungsstufe; sie könnte eventuell diese zweite Zersetzungsphase auslösen.
- Trotz der, während der dritten Zersetzungsstufe unter isochoren Bedingungen auftretenden starken Druckentwicklung, kann die exotherme Zersetzung des Reaktionsgemisches in beiden Fällen gesamthaft als mässig heftig und wenig brisant charakterisiert werden.

Tabelle 1: Themische Zersetzungsprüfung (TZP); Messdaten des Modellreaktionsgemisches in der dynamischen Standardprüfung (20–360 °C, 2.5 K/min)

T_{PM} (Position Peakmaximum) °C	im	T_{max} (Probe) °C	ΔT_{max} ($T_{max} - T_{PM}$) K	$(dT/dt)_{max}$ K/min	ΔP_{max} bar	$(dP/dt)_{max}$ bar/min
1. 258	MA	265	7	1,2	3,5	0,3
2. 291	MA	308	17	3	30	2,1
3. 357	MA	374	17	2,3	96	8,5
1. 231	OR	227	2	0,3	–	–
2. 296	OR	318	22	12,5	–	–

Höchste Temperatur ohne messbare exotherme Zersetzung/Reaktion: 206 °C

Tabelle 2: Thermische Zersetzungsprüfung (TZP); Messdaten der isothermen und der nachfolgenden dynamischen Prüfungen mit dem Modellreaktionsgemisch

Isothermtemperatur °C	Verweilzeit h	ΔT_{max} K	(dP/dt) mbar/h	dynamische TZP bis 360 °C nach dem Isothermtest				
				im MA		im OR		
				Peak 1 T_{PM} °C	Peak 2 T_{PM} °C	Peak 3 T_{PM} °C	Peak 1 T_{PM} °C	Peak 2 T_{PM} °C
170	66	–	15	264	295	354	251	298
180	18	–	50	262	292	356	248	299
200	16	–	~130	–	293	350	–	299
220	45	2	210	–	–	358	–	–

Tabelle 3: Themische Zersetzungsprüfung (TZP); Messdaten der dynamischen Standardprüfung nach der Isothermprüfung bei 170 °C/66 h (170–360 °C, 2.5 K/min)

T_{PM} (Position Peakmaximum) °C	im	T_{max} (Probe) °C	ΔT_{max} ($T_{max} - T_{PM}$) K	$(dT/dt)_{max}$ K/min	ΔP_{max} bar	$(dP/dt)_{max}$ bar/min
1. 264	MA	269	5	1,2	3	0,3
2. 295	MA	312	17	7,5	33	2,0
3. 354	MA	369	15	5,0	*	7,0
1. 251	OR	254	3	0,7	–	–
2. 298	OR	312	14	7,5	–	–

Höchste Temperatur ohne messbare exotherme Zersetzung/Reaktion: 219 °C

* nicht bestimmt, da Druckkapillare ab 350 °C verstopft

2.2 Isotherme TZP-Tests

Die isothermen TZP-Untersuchungen wurden bei verschiedenen Temperaturen im Miniautoklaven und im offenen Rohr durchgeführt. Bei diesen Versuchen ging es einerseits darum, den Beginn der exothermen Zersetzung mit Hilfe der sehr empfindlichen Druckmessung zu verifizieren bzw. genauer zu bestimmen, andererseits sollten erste Daten ermittelt werden, die Auskunft über die thermische Beständigkeit des Reaktionsgemisches unter lang-dauernder Belastung geben. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Bei einer Isothermtemperatur von 170 °C und einer Verweilzeit von 66 h sind keine thermischen Effekte und nur ein schwacher, praktisch linearer Druckanstieg von 15 mbar/h feststellbar (vgl. Tabelle 2, linke Seite). Die Erhöhung der Isothermtemperatur auf 180 °C bis 220 °C führt zu einer ständigen Zunahme der Druckanstiegsge-

schwindigkeiten, aber erst bei Temperaturen von 220 °C werden signifikante thermische Effekte gemessen.

Im Anschluss an die verschiedenen Isothermversuche wurden alle Proben mittels dynamischer TZP bis 360 °C untersucht. Damit sollte geprüft werden, wie und ob sich das Zersetzungsprofil des Reaktionsgemisches als Funktion der vorausgegangenen, langen thermischen Belastung verändert hat (vgl. Tabelle 2, rechte Seite). Es zeigt sich, dass nach dem Isothermversuch bei 170 °C in der dynamischen TZP sowohl im offenen Rohr als auch im Miniautoklaven alle Zersetzungspeaks noch vorhanden sind. Die Peakmaximumpositionen sind, mit Ausnahme des ersten Peaks im offenen Rohr, nur wenig verändert; ebenso sind die andern charakteristischen Merkmale der Zersetzungsreaktionen nur wenig verändert und stimmen im Rahmen der normalen Streuung noch sehr weitgehend mit den ursprünglichen überein (vgl. Tabel-

le 3 bzw. Tabelle 1). Nach der Isothermprüfung bei 180 °C werden in der dynamischen TZP ebenfalls noch alle Peaks gefunden, die ersten Peaks treten aber schon etwas abgeschwächt auf. Diese ersten Peaks sind nach der Isothermprüfung bei 200 °C sowohl im Mini-autoklaven als auch im offenen Rohr verschwunden. Die Erhöhung der Isothermtemperatur auf 220 °C führt schliesslich dazu, dass nur noch der dritte Peak im Mini-autoklaven gefunden wird, während alle übrigen Peaks verschwunden sind.

Aufgrund der durchgeführten Langzeit-Isothermversuche und der anschliessenden dynamischen Experimente, die eher qualitativen als quantitativen Charakter haben, lässt sich folgendes festhalten:

- Anzeichen für eine beginnende Zersetzungsreaktion des Reaktionsgemisches können im isothermen Versuch mittels Druckmessung schon bei Temperaturen um 170 °C festgestellt werden.
- Die Resultate der an die Isothermversuche anschliessenden dynamischen Versuche bestätigen, dass die Zersetzungsreaktion erst ab Temperaturen um 200 °C mit signifikanter Geschwindigkeit abläuft.
- Bei Temperaturen von 170 °C bzw. 180 °C zersetzt sich das Reaktionsgemisch auch bei sehr langen Verweilzeiten nur zu einem relativ geringen Teil, denn in den anschliessenden dynamischen Experimenten werden noch alle Zersetzungspeaks weitgehend unverändert aufgefunden.

3. Untersuchungen im Sicherheitskalorimeter Sikarex *

Das Sicherheitskalorimeter Sikarex erlaubt, neben andern, hauptsächlich zwei Arbeitsweisen: die isotherme oder quasiisotherme und die adiabatische Arbeitsweise [11, 12]. Mit isothermen Experimenten kann, gleich wie bei andern Isothermversuchen, gemessen werden bei welcher Temperatur eine exotherme Reaktion bzw. Zersetzung auftritt; es handelt sich also um eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des onset-Bereichs. Mit dem hochempfindlichen Gerät (Erfassungsgrenze: 0.5 mW/g) können Untersuchungen mit Probenmengen von 10–30 g sowohl im offenen Gefäss als auch im Autoklaven durchgeführt werden.

3.1 Isotherme Untersuchungen im Sicherheitskalorimeter

Die Isothermversuche wurden im offenen Gefäss unter isobaren Bedingungen durchgeführt, wobei für die Messungen im Temperaturbereich zwischen 120 °C und 220 °C, Proben von 20 g verwendet wurden. Die Resultate dieser Versuche sind aus Abb. 3 ersichtlich; auf dem Diagramm sind die nach Erreichen des thermischen Gleichgewichtszustandes gemessenen Temperaturdifferenzen zwischen Proben- und Ofentemperatur

als Funktion der Isothermtemperatur aufgetragen. Zu beachten ist bei der Beurteilung der Kurven, dass die Ableseunsicherheit am Instrument ± 0.1 K beträgt und dass demgegenüber eine Auflösung von 0.1 K problematisch werden kann. Die Unterschiede zwischen den Kurven der beiden untersuchten Reaktionsgemische (RG 77/3 bzw. RG 80/3) kommen daher, dass an der Grenze der Erfassungsmöglichkeiten gemessen wurde; dazu kommen möglicherweise kleine Unterschiede zwischen den Reaktionsgemischen. Aus den Kurven ist aber klar ersichtlich, dass die Reaktionsgemische bis zu einer Temperatur um 160 °C thermisch stabil bleiben und erst im Temperaturbereich von 180–190 °C deutlich exotherm reagieren.

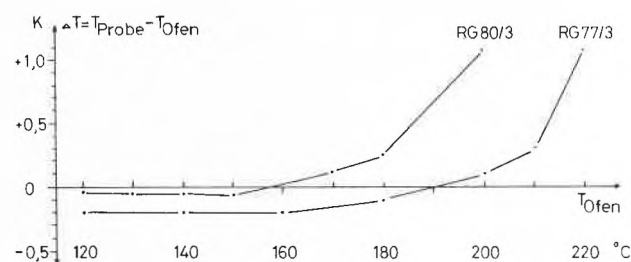


Abb. 3: Sicherheitskalorimeter Sikarex; isotherme Bestimmung des onset-Bereichs des Modellreaktionsgemisches im offenen Gefäss.

Die Gegenüberstellung der mittels isothermer TZP und mittels isothermer Sikarex-Tests ermittelten Daten zeigt – im Sinne der in der Einführung erwähnten Differentialdiagnose –, dass sich mit beiden Instrumenten ein sehr ähnlicher onset-Bereich von 160–170 °C für die exotherme Zersetzung des Modellreaktionsgemisches ergibt. Dabei ist interessant, dass der mit diesen Instrumenten erfassbare Beginn der exothermen Zersetzung sowohl unter isochoren (TZP) als auch unter isobaren (Sikarex) Bedingungen im gleichen Temperaturbereich liegt.

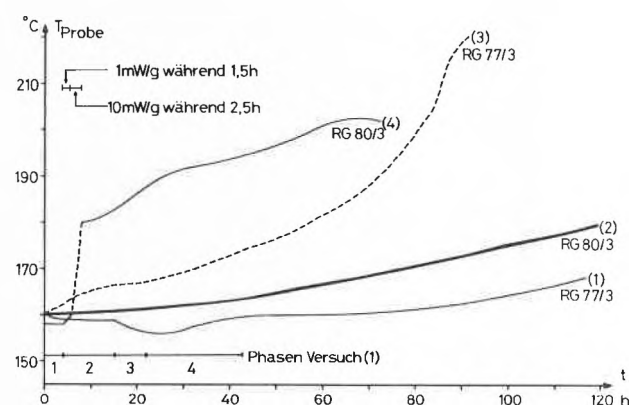


Abb. 4: Sicherheitskalorimeter Sikarex; Messkurven des Modellreaktionsgemisches unter adiabatischen Bedingungen im offenen Gefäss.

* Sicherheitskalorimeter Sikarex 3 der Firma System Technik AG, 8803 Rüslikon

3.2 Adiabatische Untersuchungen im Sicherheitskalorimeter

Die verschiedenen adiabatischen Sikarex-Versuche zur Bestimmung der Selbsterwärmung des Reaktionsgemisches als Funktion der Starttemperatur und der Verweilzeit wurden wie folgt durchgeführt: Es wurde mit 20-g-Proben im offenen Gefäss gearbeitet, wobei die gemessene Proben temperatur ständig dem Regler für die Mantel- bzw. Ofentemperatur als Sollwert vorgegeben wurde. Die Resultate einiger Experimente sind in Abb. 4 wiedergegeben.

Im Versuch 1 mit dem Reaktionsgemisch RG 77/3 wurde bei 160 °C die Apparateinstellung für die adiabatische Regelung mit einer Inertsubstanz (Graphit) bestimmt. Mit dieser Einstellung ergab sich für das Reaktionsgemisch bei 160 °C eine Phase der Abkühlung (Phase 1), ein Befund, der sich möglicherweise durch Verdampfungseffekte von noch vorhandenem Lösungsmittel erklären lässt. In der Phase 2 wurden diese Abkühlungseffekte durch Korrektur der adiabatischen Regelung kompensiert. Trotzdem kühlte sich das Reaktionsgemisch nach etwa 15 Stunden in der Phase 3 erneut spontan ab. Diese erneute Abkühlung wurde wiederum durch Nachregeln kompensiert, so dass am Ende der Phase 4 nach insgesamt 42 Stunden wieder das Temperaturniveau der Phase 2 erreicht wurde. Danach konnte der Versuch ohne weitere Korrekturen fortgeführt werden; bei Abbruch des Experimentes, nach insgesamt 120 Stunden, hatte sich das Reaktionsgemisch durch Selbsterwärmung auf 168 °C erwärmt.

Im Versuch 2 mit dem Reaktionsgemisch RG 80/3 wurde die Apparateinstellung für die adiabatische Regelung direkt mit dem Reaktionsgemisch bei 140 °C ermittelt. Durch dieses Vorgehen [13] wurde einerseits den spezifischen, physikalischen Eigenschaften des Reaktionsgemisches, die auf die Apparateinstellung einen beträchtlichen Einfluss haben, Rechnung getragen und andererseits sollten dadurch die allfälligen endothermen Verdampfungsvorgänge von Anfang an weitgehend kompensiert werden. Nach der Bestimmung der apparativen Versuchsparameter wurde das Reaktionsgemisch sofort auf die Starttemperatur von 160 °C gebracht und der Verlauf der Selbsterwärmung aufgezeichnet. Nach 120 Stunden Versuchsdauer hatte das Reaktionsgemisch eine Temperatur von 179 °C.

Der Versuch 3 wurde bezüglich Bestimmung der Apparateinstellung gleich durchgeführt wie Versuch 2, die adiabatische Regelung wurde aber so eingestellt, dass die Ofentemperatur während des ganzen Experimentes um 0.2–0.3 K über derjenigen des Reaktionsgemisches lag. Der Versuch wurde also mit einer sehr geringen Heizrate durchgeführt. Unter diesen Bedingungen, die eine geringe Wärmezufuhr von aussen simulieren, also Wärmeverluste aus dem Reaktionsgemisch an die Umgebung bzw. den Ofen verhindern, wurde Kurve 3 in Abb. 4 erhalten.

In Versuch 4 wurde, ausgehend von einer Starttempera-

tur von 158 °C, zunächst gleich wie im Versuch 2 der Verlauf der Selbsterwärmung während einiger Stunden aufgezeichnet. Dann wurde mit Hilfe der Prüfglasheizung das Zuschalten einer externen Wärmequelle simuliert. Zunächst wurde während 1,5 Stunden eine Leistung von 1 mW/g abgegeben (vgl. Abb. 4, oben links), was zu einem Temperaturgradienten von ca. 1 K/h führte. Danach wurde die Leistung auf 10 mW/g erhöht; dies ergab einen Temperaturgradienten in der Grössenordnung von 10 K/h. Ab 180 °C wurde dann wiederum der Verlauf der Selbsterwärmung ohne äussere Einflüsse aufgezeichnet. Nach dem Erreichen einer Temperatur von ca. 200 °C erwärmte sich das Reaktionsgemisch nicht mehr weiter, ein Effekt, der in einem zusätzlichen Versuch während einer Verweilzeit von 60 Stunden bestätigt wurde. Aufgrund der experimentell ermittelten Temperaturgradienten, die zwar zu klein sind, da die Leistung der Prüfglasheizung nicht nur in das Reaktionsgemisch abgegeben wird, können vorsichtige, orientierende Schätzungen angestellt werden. Eine äussere Wärmequelle mit z. B. 10 kW Leistung könnte demnach 5000 kg des Reaktionsgemisches mit einem Temperaturgradienten von ca. 2 K/h in ca. 10 Stunden von 160 °C auf 180 °C erwärmen. Zusammengefasst ergibt sich aufgrund der adiabatischen Versuche im Sikarex bezüglich der thermischen Stabilität des untersuchten Reaktionsgemisches folgendes Bild:

- Unter adiabatischen Bedingungen bei einer Starttemperatur von 160 °C erwärmt sich das Reaktionsgemisch innerhalb von einem Tag um ca. 2 K, innerhalb von 4 Tagen um ca. 10 K; Hinweise auf eine gefährliche run-away-Reaktion können unter diesen Bedingungen während der Versuchsdauer von 120 Stunden nicht beobachtet werden.
- Beurteilt man wegen der über lange Versuchszeiten möglichen Instabilitäten der thermischen Regelung nur die ersten 24 Stunden der adiabatischen Selbsterwärmung, so zeigt sich, dass sich das Reaktionsgemisch nicht *während weniger Stunden* rein adiabatisch von 160 °C auf Temperaturen erwärmen kann, die zu einem thermischen Risiko führen würden.
- Auch bei einer Starttemperatur von 180 °C wird unter adiabatischen Bedingungen ein nur geringer Temperaturgradient beobachtet, der nach 24 Stunden eher abnimmt; während einer Versuchsdauer von ca. 70 Stunden ergeben sich wiederum keine Hinweise auf eine gefährliche run-away-Reaktion. Die unter diesen Bedingungen sicher bereits ablaufenden, ersten exothermen Zersetzungsreaktionen verlaufen offenbar mit geringer Wärmetönung und kommen relativ bald zum Stillstand.

Bei der Bewertung und Interpretation dieser Resultate aus den adiabatischen Versuchen ist zu beachten, dass mit den heute zur Verfügung stehenden Testinstrumenten ein echt adiabatischer Zustand, wie er z. B. bei grossen, isolierten Behältern vorkommen kann, nur bedingt und näherungsweise simuliert und erfasst werden kann. Deshalb müssen insbesondere Daten aus sehr lange

dauernden Experimenten kritisch interpretiert und mit Vorsicht auf grosse Massstäbe übertragen werden [14].

4. Untersuchungen unter Wärmestaubedingungen

Bei den Experimenten unter adiabatischen Bedingungen im Sikarex wird mittels möglichst präziser Mess- und Regelinstrumente dafür gesorgt, dass möglichst kein Wärmeaustausch mit der Umgebung erfolgt. Bei den Experimenten unter Wärmestaubedingungen [10, 11, 15] wird dies weitgehend dadurch erreicht, dass mit grossen Probenmengen in einem Dewar-Gefäss gearbeitet wird. Da die Messungen im Sikarex im offenen Gefäss durchgeführt worden waren, wurden die Messungen in der Wärmestauapparatur (Erfassungsgrenze: 0.2 mW/g) im Sinne einer Ergänzung unter isochoren Bedingungen im Autoklaven durchgeführt. Für die Versuche wurden Probenmengen von 130 g eingesetzt; als Probengefäss wurde ein Autoklav, ausgestattet mit einem 150-ml-Dewar-Gefäss, verwendet. Die Erfassung der Temperatur und des Druckes erfolgte analog zur TZP-Apparatur. Als Beispiel ist in Abb. 5 der mit dem Reaktionsgemisch RG 80/3 isotherm bei verschiedenen Temperaturen durchgeführte Wärmestauversuch dargestellt.

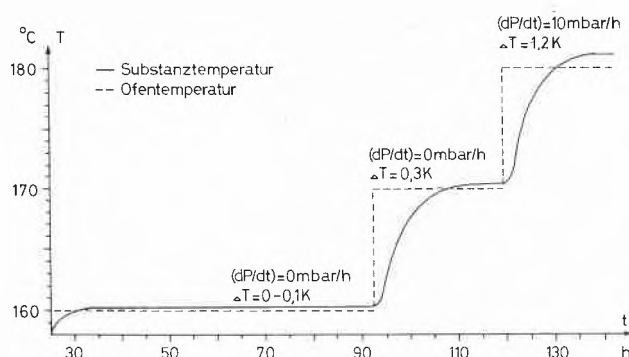


Abb. 5: Wärmestauversuch; Messkurven des Modellreaktionsgemisches unter isothermen Bedingungen im Dewar-Gefäss/Autoklaven (Temperaturstufen: 160 °C, 170 °C, 180 °C).

Auf dem Diagramm in Abb. 5 ist der Verlauf der Proben-temperatur als Funktion der Verweilzeit aufgezeichnet;

dazu ist die jeweils entsprechende Ofentemperatur angegeben. Bei 160 °C ergibt sich eine wenig signifikante Temperaturdifferenz, die nicht mehr sicher erfassbar ist und keine erfassbare Druckänderung. Bei 170 °C ist die Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Ofentemperatur zwar gering, aber klar messbar; eine Druckänderung ist wiederum nicht feststellbar. Bei 180 °C ergibt sich schliesslich eine Temperaturdifferenz von 1.2 K und ein ständiger, praktisch linearer Druckanstieg von 10 mbar/h. In einem entsprechenden Experiment mit einer neuen Probe wurde mit einer ins Reaktionsgemisch eingebrachten Heizfolie gearbeitet. Damit konnten die Aufheizzeiten bis zum Erreichen des thermischen Gleichgewichtszustandes massiv reduziert und insbesondere das Verhalten des Reaktionsgemisches bei 170 °C und 180 °C über längere Zeiten verfolgt werden. Die erhaltenen Kurven waren praktisch identisch mit denjenigen in Abb. 5.

Im Anschluss an die Experimente unter Wärmestaubedingungen mit Verweilzeiten bis zu 140 Stunden wurden die Proben analog wie nach den Isothermversuchen im Miniautoklaven mittels dynamischer TZP untersucht. Die entsprechenden TZP-Resultate für die gemäss Abb. 5 behandelte Probe sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Resultate zeigen, dass selbst nach rund 140stündiger thermischer Belastung bei Temperaturen von 160 °C bis 180 °C nur die ersten Peaks der mehrstufigen Zersetzung verändert bzw. verschwunden sind. Die Hauptpeaks dagegen sind im wesentlichen unverändert.

Aufgrund der Daten aus den Versuchen unter Wärmestaubedingungen und den anschliessenden TZP-Tests ergibt sich, – in Übereinstimmung mit den Resultaten der andern verwendeten Methoden –, dass der erfassbare onset-Bereich der Zersetzung bei Temperaturen von 160–170 °C liegt. Die Wärmestauexperimente zeigen ferner, dass sich das untersuchte Reaktionsgemisch bei 160 °C während einer Verweilzeit von 60 Stunden nicht bzw. nicht erfassbar langsam wegen der beginnenden Zersetzung selbst erwärmt und keinen gefährlichen Druck entwickelt.

Tabelle 4: Themische Zersetzungsprüfung (TZP); Messdaten der dynamischen Standardprüfung nach dem stufenweisen Wärmestauversuch (20–360 °C, 2.5 K/min)

T_{PM} (Position Peakmaximum) °C	im	T_{max} (Probe) °C	ΔT_{max} ($T_{max} - T_{PM}$) K	$(dT/dt)_{max}$ K/min	ΔP_{max} bar	$(dP/dt)_{max}$ bar/min
1. 268	MA	271	3	0,8	4,5	0,3
2. 294	MA	313	19	6,5	38	3,0
3. 354	MA	372	18	3,0	*	11,0
1. –	OR	–	–	–	–	–
2. 302	OR	318	16	7,5	–	–

Höchste Temperatur ohne messbare exotherme Zersetzung/Reaktion: 195 °C

* nicht bestimmt, da Druckkapillare ab 350 °C verstopft

5. Zusammenfassung, Folgerungen

Die in den thermischen Standard-Untersuchungen mittels *dynamischer* TZP ermittelten Zersetzungsdaten des untersuchten Modellreaktionsgemisches bestätigen die entsprechenden DTA/DSC-Resultate [1]. Aus den Resultaten, die mittels *isothermer* Versuche mit dem Mini-autoklaven, dem Sikarex und unter Wärmestaubbedingungen bestimmt wurden, ergibt sich, dass sich das Modellreaktionsgemisch ab Temperaturen von 160°C sehr langsam exotherm zersetzt; die erste Stufe der Zersetzungsreaktion läuft aber erst im Temperaturbereich um 200°C innerhalb weniger Stunden ab.

Die Sikarex-Versuche unter *adiabatischen* Bedingungen und die *Wärmestauversuche* zeigen, dass sich das Modellreaktionsgemisch ab Temperaturen von 160°C nur sehr langsam selbst erwärmt; Hinweise auf eine gefährliche, thermische run-away-Reaktion können in keinem der Experimente beobachtet werden. Aufgrund der unter adiabatischen bzw. Wärmestaubbedingungen ermittelten Daten kann geschlossen werden, dass sich das untersuchte Modellreaktionsgemisch nicht innert weniger Stunden rein adiabatisch von 160°C auf Temperaturen erhitzen kann, die eine gefährliche Folgereaktion auslösen würden; es braucht dazu eine externe Wärmequelle. Die experimentell mit z. T. grossen Probenmengen ermittelten Be-

funde stimmen im wesentlichen sehr gut mit den Resultaten der thermokinetischen Modellrechnungen [1] überein bzw. unterstützen diese theoretischen Resultate.

Unter der Voraussetzung, dass das untersuchte Modellreaktionsgemisch für die damaligen Gegebenheiten in der Icmesa repräsentativ ist [3], lassen sich die ermittelten Resultate wie folgt auf die Situation in Seveso übertragen: Exotherme Zersetzungsreaktionen können bei einer Temperatur von 158°C – der zuletzt im Reaktionsgemisch registrierten Temperatur – nicht allein die Ursache für das Ereignis sein. Für die Erklärung des Ereignisses muss eine externe Wärmequelle vermutet werden, die das Reaktionsgemisch oder Teile davon auf ein wesentlich höheres Temperaturniveau brachte. Eine solche Temperaturerhöhung lässt sich durch adiabatische Selbsterwärmung innert weniger Stunden nicht erklären bzw. erscheint aufgrund der durchgeführten Modellversuche als sehr unwahrscheinlich.

Dank

Der DECHEMA, der Deutschen Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Frankfurt am Main sowie der Society of Chemical Industry, London, sei an dieser Stelle gedankt für die wertvollen Diskussionen anlässlich der Präsentation unserer Ergebnisse vor ihren Fachgruppen. Ebenso sei Dr. K. Hofer, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, gedankt für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen.

Literatur

- 1 Ch. Salomon: *Chimia* 36, 133 (1982).
- 2 P. Cardillo und A. Girelli: *Chimia e Industria* 62, 651 (1980).
- 3 J. Sambeth: *Chimia* 36, 128 (1982).
- 4 H. Künzi: Prepr. 3rd Int. Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion, Basle, 1980, Vol. 2, 5/386.
- 5 Th. Grewer: Proc. 1st Int. Loss Prevention Symposium, the Hague/Delft, 1974, 271.
- 6 L. Hub: Proc. 2nd Int. Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion, Heidelberg, 1977, 131.
- 7 Th. Grewer: *Chem Ing. Tech.* 51, 10, 928 (1979).
- 8 A. Zatka: *Thermochim. Acta* 28, 7 (1979).
- 9 F. Brogli, K. Eigenmann: Colloque sur la sécurité dans l'industrie chimique, Mulhouse, 1978, 55.
- 10 Sicherheit, Schriftenreihe der Expertenkommission für Sicherheit in der chemischen Industrie der Schweiz, Heft 1, 1977, Separatdruck der Chemischen Rundschau.
- 11 Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, Achema 79: Prüfmethode zur sicheren Führung chemischer Reaktionen, 1979, 46.
- 12 L. Hub: 3. Int. Koll. für Verhütung von Arbeitsunfällen und Berufskrankheiten in der chemischen Industrie, Frankfurt am Main, 1976, 141.
- 13 Gebrauchsanleitung für Sicherheitskalorimeter Sikarex-3 (System Technik AG, 8803 Rüslikon).
- 14 F. Brogli: Prepr. 3rd Int. Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion, Basle, 1980, Vol. 2, 5/369.
- 15 Th. Grewer: *Chem. Ing. Tech.* 47, 6, 230 (1975).



Hans Künzi

geboren 1942, schloss 1968 sein Chemiestudium an der Universität Basel als Dr. phil. II ab. Nach dem Eintritt bei F. Hoffmann-La Roche & Co. AG im Jahre 1969 beschäftigte er sich – auch während eines längeren Aufenthaltes in den USA – mit verschiedenen Forschungsaufgaben auf dem Gebiet der synthetischen Chemie. Im Jahre 1976 übernahm er die Leitung der Sicherheitslaboratorien der Roche in Basel. Seit 1980 ist er stellvertretender Leiter der Abteilung für Sicherheit und Umweltschutz dieser Firma.

Belastung der Luft durch Stickoxide: Resultate von Messungen aus der Stadt Zürich

Ruedi Eggli

Gesundheitsinspektorat der Stadt Zürich, CH-8035 Zürich

Abstract

In the City of Zürich, the first continuous one year measurements of NO and NO₂ in ambient air were carried out in 1979. The sampling site was located at roof height close to a street with high traffic volume in a near downtown residential district. The average concentrations observed for NO and NO₂ were 92 and 63 µg/m³ and the 0,95-quantiles 299 and 115 µg/m³, respectively. Thus the results indicate compliance with Swiss air quality standards except for the long term NO₂ standard.

The complete sets of NO and NO₂ concentrations were used to evaluate a random sampling procedure for the determination of pollutant levels. The results indicate that estimates of reasonable precision can be obtained with surprisingly small samples and that random sampling offers a very cost effective alternative to the traditional continuous monitoring approach.

Keywords: air pollution, nitrogen oxides, random sampling.

1. Einleitung

Emissionsbetrachtungen haben gezeigt, dass in der Schweiz, insbesondere in dicht besiedelten Gebieten, in naher Zukunft mit einem Anstieg der Stickoxidbelastung der Luft gerechnet werden muss – vor allem als Folge einer Zunahme der durch den Motorfahrzeugverkehr eingebrachten Abgasfrachten [1]. In ausländischen Städten ist eine entsprechende Erhöhung der Stickoxid-Immissionen auch bereits durch Messung festgestellt worden [2]. In der Stadt Zürich wurden Stickoxid-Messungen zwar schon seit längerer Zeit durchgeführt [3]; die bisherigen Erhebungen beschränkten sich aber auf Messungen von kurzer Dauer und haben, da die entsprechenden Immissionsgrenzwerte [4] für einen Beurteilungszeitraum von einem Jahr gelten, lediglich orientierenden Charakter. Um zuverlässige Daten zu erhalten, wurde deshalb im Kalenderjahr 1979 in der Stadt Zürich erstmals eine kontinuierliche Dauermessung für NO und NO₂ durchgeführt.

Die Resultate dieser Messungen, sowie Konsequenzen, welche sich bezüglich der anzuwendenden Messtechnik ergeben, werden im folgenden diskutiert.

2. Messort und Messmethode

Die Messungen wurden in einem citynahen Wohnquartier vorgenommen, welches im Bereich der Messstelle mit vier- bis fünfgeschossigen Häusern bebaut und von einer stark befahrenen Strasse durchzogen ist. Die Probenahmestelle lag im vierten Stock des Hauses Stampfenbachstrasse 144, in 2 m Abstand von der auf die Strasse exponierten Hausfront. Abb. 1. zeigt die bauliche Situation und die für diesen Messort geltende Windrose [5]. Mit Bezug auf die wesentlichen Stickoxidquellen lässt

sich der Messort wie folgt charakterisieren: er liegt im nahen Einwirkungsbereich von Motorfahrzeugen (Vertikalabstand zur Strasse 17 m), ferner im Einflussbereich von mit Heizöl betriebenen Hausfeuerungsanlagen (charakterisiert durch eine quartierspezifische jährliche SO₂-Emissionsrate von 87 t/km² [5]) und zudem im Immissionsbereich von Grossfeuerungsanlagen des Industrie-

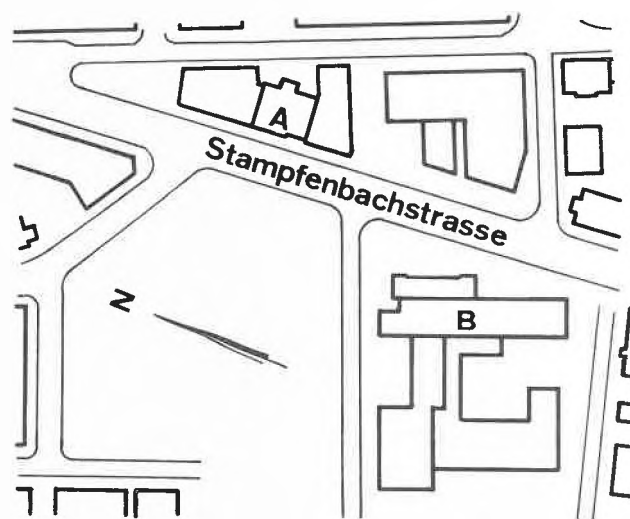


Abb. 1a: Plan der Messorte. A Dauermessstellen an Hausfassade mit Exposition auf stark befahrene Durchgangsstrasse (Stampfenbachstrasse); für NO und NO₂ 17 m, für SO₂ 5 m über Boden. B Zusatzmessstelle für temporäre Messung von NO und NO₂, 22 m über Boden auf Flachdach.

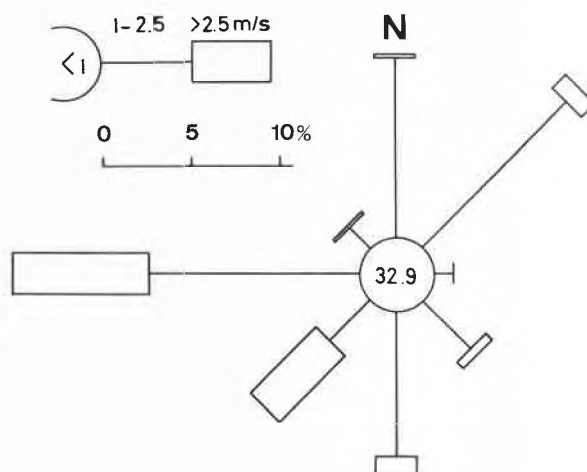


Abb. 1b: Lokalwindrose 1979. Häufigkeit (%) und Geschwindigkeit (m/sec) der Winde aus den angegebenen Sektoren. Kalmen 32,9%.

quartiers (Distanzen zu Grosse mit terten 1 bis 2 km). An der gleichen Hausfassade, aber nur etwa 5 m über Strassenniveau befindet sich die Probenahmestelle einer SO_2 -Messstation, deren Resultate in dieser Arbeit zur Interpretation der Stickoxidmessdaten verwendet werden. Im Nahbereich der beschriebenen Messstelle wurden zudem während kurzer Dauer ergänzende Stickoxidmessungen durchgeführt (Abb.1).

NO und NO_2 wurden mit einem Chemilumineszenzspektrometer (Monitor Labs 8440 E) bestimmt, welches über eine Probenahmeleitung aus Teflon (Innendurchmesser 4 mm) von 2,5 m Länge beschickt wurde. Eichung und Nullpunktbestimmung wurden ungefähr in monatlichen Abständen durchgeführt (Eichgerät Monitor Labs 8500). Pro Halbstunde wurden 5 Momentanmesswerte abgetastet, auf Magnetband gespeichert und anschliessend zu Halbstundenmittelwerten integriert. Gemäss bisheriger Erfahrung dürfen die aus einer solchen Stichprobe bestimmten Halbstundenmittel als zuverlässig bezeichnet werden [6, 7], was auch durch Auswertung von Analogaufzeichnungen der Konzentrationen bestätigt werden konnte. Die Stickoxidmessungen wurden an der Dauermessstelle vom 1. Januar bis 31. Dezember 1979 ohne nennenswerte Unterbrüche durchgeführt; für NO und NO_2 wurden in diesem Zeitraum je 16 559 Halbstundenmittel bestimmt.

3. Kenngrössen der Immissionsbelastung

Abb. 2 zeigt die Histogramme der aus den einjährigen Messungen bestimmten Stickoxidkonzentrationen. Die für die Immissionsbeurteilung massgebenden Konzentrationskenngrössen, der Jahresmittelwert (Langzeitpegel) und das 0,95-Quantil der Summenhäufigkeitsverteilung (Kurzzeitpegel), sind zusammen mit weiteren Daten in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Resultate zeigen, dass die NO -Belastung unter den Grenzwerten liegt, dass aber für NO_2 der Grenzwert für den Langzeitpegel – nicht aber derjenige für den Kurzzeitpegel – überschritten ist. Dies gilt für diesen Messpunkt, etwa 17 m über Strassenniveau. Nach unten hin ist mit einer Zunahme der Immissionskonzentrationen zu rechnen – auf Strassenniveau dürfte sie etwa 30 % höher sein als am Messpunkt. Diese Schätzung beruht auf einer an diesem Messort 1977 durchgeführten Untersuchung der Vertikalverteilung

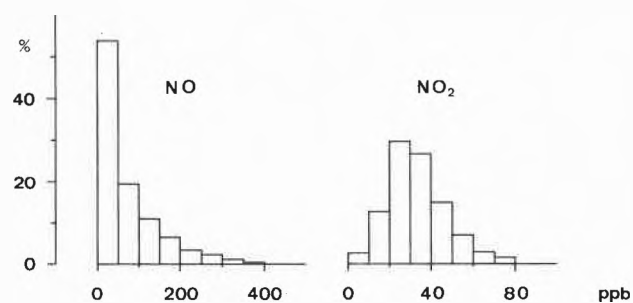


Abb. 2: Histogramme der NO - und NO_2 -Konzentrationen (Messung vom 1. 1. 79 bis 31. 12. 79).

Tabelle 1: Kenngrössen der Immissionsbelastung, Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Messung vom 1. 1. 79 bis 31. 12. 79).

	IP_1^1	IP_2^2	Medianwert	Maximalwert
NO	92	299	< 60	984
NO_2	63	115	60	233

¹ Langzeit-Immissionspegel = arithmetisches Mittel aller Einzelmesswerte; Grenzwerte für diesen Pegel: Für NO 200, für NO_2 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

² Kurzzeit-Immissionspegel = 95%-Wert der Summenhäufigkeitsverteilung aller Einzelmesswerte; Grenzwerte für diesen Pegel: Für NO 600, für NO_2 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

von CO -Immissionskonzentrationen, wo ausgehend vom Strassenniveau (1,5 m über Boden) eine mittlere relative Konzentrationsabnahme von 2 %/m Höhe ermittelt wurde. Nach den in München an einer stark befahrenen Strasse durchgeführten Untersuchungen lässt sich das für Kohlenmonoxid gefundene vertikale Konzentrationsprofil auch auf die Stickoxide übertragen [8].

Hinweise für Überschreitungen des Grenzwerts für den Langzeitpegel von NO_2 ergaben sich auch aus früheren Messungen von kürzerer Dauer, die an andern Orten in der Stadt Zürich durchgeführt wurden. So bei 5 von 8 Messstellen an stark befahrenen Strassen (in 1,5 m Höhe über Boden. Abstände vom Strassenrand 1,5 bis 8 m), wo vom Gesundheitsinspektorat der Stadt Zürich 1978–80 Messungen von je mehrwöchiger Dauer durchgeführt wurden. Ferner an einer Messstelle im Citybereich, in einem Quartier ohne Hauptverkehrsachsen aber starkem Motorfahrzeugverkehr in umliegenden Quartierstrassen (Messung während fünf Monaten [9]).

4. Zeitliche Verläufe der Immissionskonzentrationen und Abschätzung von Quellenanteilen

Da der gewählte Messpunkt im Nahbereich von wichtigen Stickoxidquellen – Motorfahrzeuge und Feuerungsanlagen – liegt, ist zu erwarten, dass deren zeitliche Emissionscharakteristika in gewissem Ausmass auch in den Zeitreihen der Stickoxid-Immissionskonzentrationen abgebildet sind. Dies ist vor allem für NO zu erwarten, welches für beide Quellen den grössten Anteil an der Stickoxidemission hat [10, 11], kaum aber für NO_2 , da dieses zum überwiegenden Teil nicht emittiert, sondern in relativ langsamen atmosphärischen Reaktionen aus NO gebildet wird [12]. Zur Charakterisierung des zeitlichen Emissionsverhaltens der Feuerungsanlagen werden hier die an diesem Messort ebenfalls ermittelten SO_2 -Immissionskonzentrationen verwendet. Dies ist näherungsweise sicher gerechtfertigt, da der thermische Energiebedarf in der Stadt Zürich vorab durch Verbrennung von (schwefelhaltigem) Heizöl gedeckt wird. Für die Beschreibung des Zeitverlaufs der Motorfahrzeugemissionen dienen die Resultate einer 1977 vorgenommenen sechstägigen Messung der Verkehrsfrequenz.

Für *Stickstoffmonoxid* ergeben sich dazu folgende Resultate: der Jahresgang der Monatsmittel der NO -Konzentrationen

tration gleicht näherungsweise demjenigen der SO_2 -Immission (Abb. 3), mit hohen Konzentrationen in der kalten und geringeren Werten in der warmen Jahreszeit.

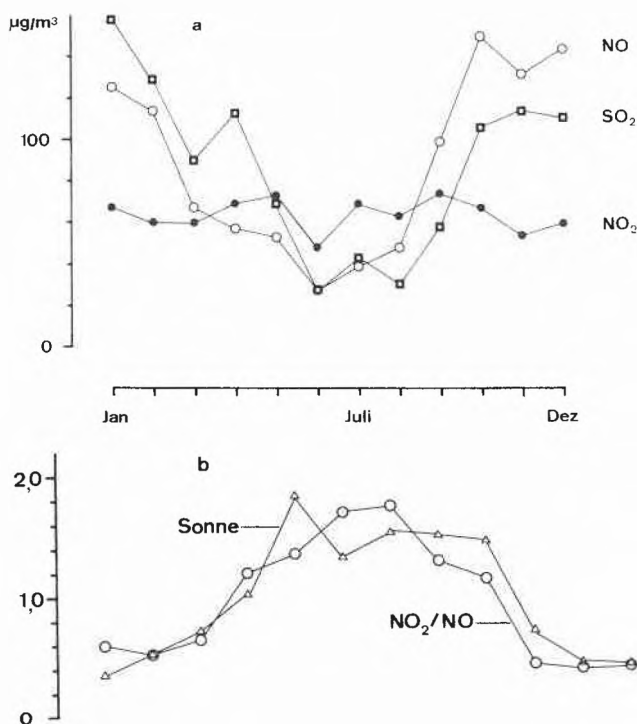


Abb. 3: Jahresverläufe von Monatsmittelwerten. a) Konzentrationen von NO, NO_2 und SO_2 . b) Konzentrationsverhältnis NO_2/NO und relative Sonnenscheindauer (bezogen auf den Jahresmittelwert [5]).

Da die Verkehrsstärke an dieser Durchgangsstrasse erfahrungsgemäss keinen ausgeprägten Jahresgang aufweist, dürfte diese zeitliche Variation vor allem durch die Veränderung des durch Feuerungsanlagen eingebrachten NO-Anteils bedingt sein. Im Gang des mittleren Tagesverlaufs der NO-Immission (Abb. 4) lässt sich der Einfluss beider Quellen erkennen: die relative zeitliche Variation folgt dem Verlauf der Verkehrsfrequenz und der Einfluss von Feuerungsanlagen lässt sich vor allem bei absoluten Vergleichen zwischen Tagesverläufen aus warmen und kalten Monaten (Januar und Juli, vergleiche Abb. 4) erkennen. Nimmt man in erster Näherung an, dass zu demjenigen Zeitpunkt, wo die Verkehrsfrequenz minimal ist, also jeweils um etwa vier Uhr morgens, die NO-Immissionskonzentration ausschliesslich durch Emissionen aus Feuerungsanlagen bestimmt ist, lässt sich aus den mittleren Tagesgängen der NO- und SO_2 -Immissionen abschätzen, dass der mittlere Jahresanteil der Feuerungsanlagen an den NO-Immissionen bei einem knappen Drittel liegt; der überwiegende Teil somit – trotz der erheblichen Entfernung von der Strasse – den Motorfahrzeugemissionen zugeordnet werden kann. Erwartungsgemäss weicht die Immissionscharakteristik von Stickstoffdioxid wesentlich von derjenigen des NO ab. Dies zeigt sich schon in den unterschiedlichen Häufig-

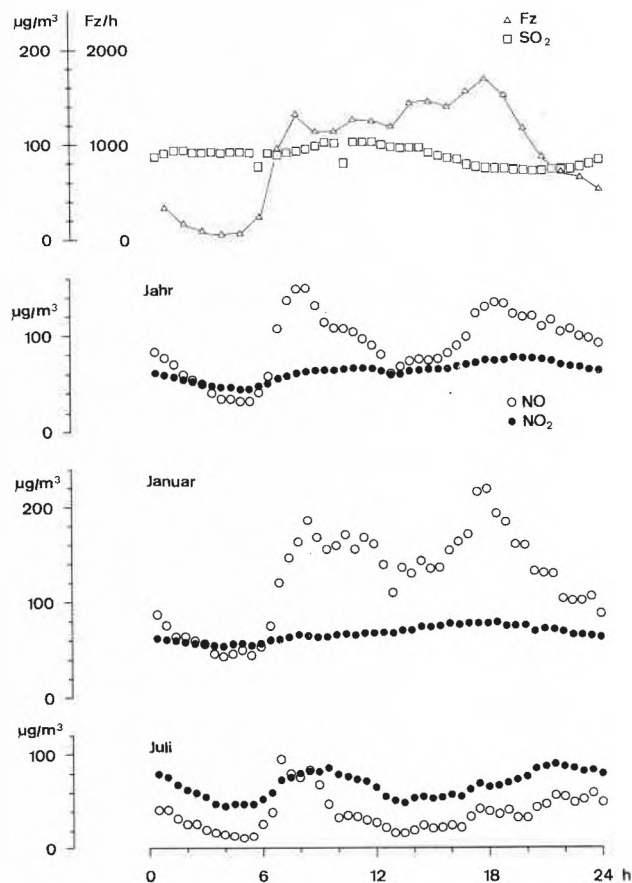


Abb. 4: Mittlere Tagesverläufe von Halbstundenmittelwerten der Immissionskonzentrationen von NO und NO_2 (Juli, Januar und ganzes Jahr) und SO_2 (ganzes Jahr) sowie Tagesgang der Verkehrsfrequenz (Fz/h = Fahrzeuge pro Stunde; aus 6-tägiger Messung).

keitsverteilungen der Konzentrationswerte: für NO_2 ist diese fast symmetrisch, für NO verläuft sie hingegen exponentiell (Abb. 2). Zudem ist im zeitvariablen Anteil des mittleren Tagesverlaufs der NO_2 -Konzentration die Variation der Verkehrsfrequenz nur undeutlich abgebildet (Abb. 4) und die bei NO ausgeprägte Abhängigkeit der Monatsmittel von der Jahreszeit wurde nicht beobachtet (Abb. 3). Hingegen ist ein ausgesprochener Jahresgang für das Verhältnis der Monatsmittel der Konzentrationen von NO_2 und NO erkennbar: in der warmen Jahreszeit, von April bis September, liegt die NO_2 -Konzentration über der NO-Konzentration; in den übrigen Monaten ist es umgekehrt. Das kleinste Verhältnis NO_2/NO betrug 0,41 (November), das grösste 1,67 (Juli). Dieser Gang dürfte mit der im Sommer grösseren photochemischen Umsatzrate in Zusammenhang stehen (vgl. Abb. 3).

5. Vergleiche mit Resultaten eines benachbarten Messorts

Um Hinweise über räumliche Immissionskorrelationen zu erhalten, wurden 100 m südwestlich der bestehenden Dauermessstelle temporär zusätzlich NO- und NO_2 -Konzentrationen gemessen. Die Zusatzmessstelle

(Abb. 1) liegt im Einflussbereich der gleichen Hauptquellen wie die Dauermessstelle, ist aber nicht direkt auf die stark befahrene Durchgangsstrasse exponiert, sondern von derselben durch einen Dachaufbau abgeschirmt.

Die Messung wurde in der kalten Jahreszeit, vom 7. Februar bis 15. März 1979 durchgeführt, wobei rund je 1700 Halbstundenmittel gemessen wurden. Während dieser Zeit betrug die mittlere Windgeschwindigkeit 1,8 m/s (Standardabweichung 1 m/s) und die Richtungsverteilung war so, dass der Wind während 12 Tagen von der Durchgangsstrasse auf die zusätzliche Messstelle zuwehte und während 18 Tagen von dieser Strasse auf die Dauermessstelle hin gerichtet war.

In diesem Zeitraum wurde sowohl für NO als auch für NO₂ eine gute Korrelation der Zeitreihen beider Messorte beobachtet (Korrelationskoeffizienten von 0,85 für NO und 0,80 für NO₂). Für NO₂ ergaben sich an beiden Messorten ähnlich verteilte Einzeldaten. Der Mittelwert lag an der Zusatzmessstelle mit 63 µg/m³ etwas höher als an der Dauermessstelle (58 µg/m³). Erhebliche Unterschiede wurden hingegen bei der NO-Belastung beobachtet, welche wohl auf die unterschiedlichen Expositionen beider Messorte zur Durchgangsstrasse zu erklären sind: an der Zusatzmessstelle wurden erheblich kleinere Werte (Mittel 44 µg/m³) als an der Dauermessstelle (Mittel 99 µg/m³) erhalten.

6. Resultate von simulierten Stichprobenerhebungen

Die Durchführung von kontinuierlichen Messungen ist sinnvoll, wenn zusätzlich zu den Jahreskenngrössen auch Zeitverläufe und allenfalls Konzentrationsdaten für einzelne Tage oder Stunden benötigt werden. In der Praxis wird jedoch meist nur nach den für Grenzwertvergleiche massgebenden Kenngrössen (Langzeit- und Kurzzeitpegel) gefragt. Diese Grössen können grundsätzlich auch durch Stichprobenerhebung ermittelt werden. Dabei wird während der Beurteilungsdauer von einem Jahr in zufälliger Folge eine genügend grosse Anzahl von Einzelmesswerten (Halbstundenmittel) erhoben, aus denen dann Schätzwerte IP' für die wahren Immissionskenngrössen IP bestimmt werden (die wahren Werte sind diejenigen, welche aus einem vollständigen, alle Halbstundenwerte des Beurteilungszeitraums umfassenden Datensatz bestimmt wurden). Grenzwertvergleiche können dann, mit vorgewählter statistischer Sicherheit, mit einem geeigneten Prüfverfahren durchgeführt werden. Etwa so, dass für die Schätzwerte IP' Vertrauensintervalle $\delta IP'$ berechnet werden; die Bedingung für die Einhaltung eines Grenzwerts IGW lautet dann $IP' + \delta IP' < IGW$.

Um eine Idee über den Umfang der Stichprobe zu erhalten, welche für eine brauchbare Schätzung von Kenngrössen der NO- und NO₂-Immission erforderlich ist, wurden an den vorhandenen Jahresdatensätzen einige Stichprobenerhebungen simuliert. Dabei wurde wie folgt vorgegangen: aus einem Satz von uniformen Zufallszahlen wurde zur Bestimmung des «Messtags» eine Zahl

zwischen 1 und 365 ausgewählt; die Halbstunde der «Messung» wurde dann mit einer weiteren Zufallszahl zwischen 1 und 48 bestimmt. Die entsprechenden Einzelmesswerte für NO und NO₂ wurden dann aus den Jahresdatensätzen herausgesucht und aufgelistet. Diese Prozedur wurde so oft wiederholt, bis die gewünschte Zahl von Einzelmesswerten vorlag; unter Ausschluss von Doppel- oder Mehrfachmessungen (gleicher Tag und gleiche Halbstunde).

Insgesamt wurden 5 unabhängige Erhebungen, jede für Stichprobenumfänge $N = 10, 20, 50$ und 100 durchgeführt, wobei die Daten der grössten Stichprobe jeweils auch für die kleineren Stichproben verwendet werden. Aus den N -Einzelmesswerten I_i jeder Stichprobe wurden dann die Kenngrössen geschätzt sowie ihre Vertrauensintervalle für 90 % Aussagesicherheit ermittelt.

Der geschätzte Langzeitpegel IP'_1 wurde durch arithmetische Mitteilung und sein Vertrauensintervall $\pm \delta IP'_1$ nach dem t -Verfahren berechnet:

$$IP'_1 = 1/N \cdot \sum I_i$$

$$\pm \delta IP'_1 = \pm s \cdot t/\sqrt{N} \quad s = [(1/(N-1)) \sum (I_i - IP'_1)^2]^{1/2}$$

Die Wahl dieses parametrischen Verfahrens ist, auch wenn die Verteilung der Einzelwerte nicht symmetrisch ist (vgl. Abb. 2), mit Rücksicht auf die Robustheit dieses Verfahrens [13] zumindest näherungsweise sicher gerechtfertigt. Dies ist durch Untersuchungen von Ott und Mage an CO-Immissionsdaten auch experimentell bestätigt worden [14].

Schätzwerte für die Kurzzeitpegel (95%-Wert der Konzentrations-Summenhäufigkeitsverteilung) IP'_k und seine Vertrauensschranken $\pm \delta IP'_k$ wurden nach den in der VDI-Richtlinie 2450 (Blatt 5) beschriebenen Rangfolgeverfahren ermittelt. Für die gewählte Aussagesicherheit von 90 % liegt der minimale Stichprobenumfang zur Schätzung des 95 %-Wertes bei 44. Schätzwerte wurden deshalb nur für $N = 50$ und 100 bestimmt. In erster Näherung ergeben sich damit die gewünschten Grössen aus den in aufsteigender Folge geordneten Einzelmesswerten I_i (kleinster Wert I_1 , grösster Wert I_{50} bzw. I_{100}) wie folgt:

$$\text{für } N = 50$$

$$IP'_k = I_{48}$$

$$- \delta IP'_k = IP'_k - I_{45}$$

$$+ \delta IP'_k > I_{50} - IP'_k$$

$$\text{für } N = 100$$

$$IP'_k = 0,4 \cdot I_{95} + 0,6 \cdot I_{96}$$

$$- \delta IP'_k = IP'_k - I_{91}$$

$$+ \delta IP'_k = I_{99} - IP'_k$$

Die Resultate dieser Stichprobenerhebungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Sie zeigen, dass mit Ausnahme je eines NO-Langzeitwerts bei $N = 10$ und $N = 20$ die wahren Werte immer in den Vertrauensintervallen der Schätzwerte liegen. Wesentlich für die Praxis sind die Grössen der Vertrauensschranken. Diese nehmen, wie zu erwarten, mit zunehmender Stichprobengrösse ab. Sie sind zudem für NO₂ erheblich geringer als für NO, was

Tabelle 2: Resultate von simulierten Stichprobenerhebungen mit verschiedenen Stichprobenumfängen N . Geschätzte Kenngrößen IP' und ihre Vertrauensintervalle $\pm \delta IP'$ für 90% Sicherheit ($-\delta IP' =$ unteres, $+\delta IP' =$ oberes Vertrauensintervall). Alle Angaben in % der entsprechenden wahren Werte von Tabelle 1.

	$N = 10$	Langzeitwerte $IP'_1 \pm \delta IP'_1$ für		$N = 100$	Kurzzeitwerte $IP'_k - \delta IP'_k + \delta IP'_k$ für	
		$N = 20$	$N = 50$		$N = 50$	$N = 100$
NO	142 ± 83	108 ± 45	118 ± 27	117 ± 18	$112 - 13 + 25$	$112 - 18 + 12$
	123 ± 86	111 ± 46	102 ± 25	86 ± 14	$119 - 50 + 4$	$69 - 3 + 91$
	68 ± 33	57 ± 23	82 ± 21	84 ± 17	$92 - 33 + 28$	$97 - 32 + 19$
	48 ± 32	100 ± 57	86 ± 30	87 ± 21	$93 - 37 + 119$	$102 - 31 + 117$
	114 ± 68	98 ± 38	87 ± 21	100 ± 16	$81 - 21 + 47$	$91 - 9 + 38$
NO ₂	89 ± 38	92 ± 17	100 ± 14	97 ± 10	$128 - 39 + 13$	$114 - 32 + 18$
	89 ± 17	92 ± 11	97 ± 10	97 ± 6	$84 - 6 + 43$	$95 - 19 + 27$
	103 ± 32	89 ± 17	97 ± 10	100 ± 6	$92 - 15 + 36$	$92 - 10 + 36$
	89 ± 21	89 ± 17	92 ± 11	95 ± 10	$103 - 24 + 32$	$96 - 16 + 40$
	116 ± 24	106 ± 17	103 ± 11	100 ± 10	$118 - 19 + 22$	$98 - 12 + 24$

aufgrund der kleineren Variationsbreite der NO₂-Immissionsdaten auch erwartet werden kann.

Begnügt man sich mit einer Vertrauensschränke von $\pm 25\%$, was bei vielen Immissionsbeurteilungen akzeptabel sein dürfte, so müssten gemäss den erhaltenen Resultaten zur Ermittlung des Langzeitpegels für NO etwa 50 Einzelwerte, für NO₂ aber nur etwa 15 Einzelwerte gemessen werden. Zur Ermittlung von Kurzzeitpegeln dürften, wenn man sich mit einer relativen Vertrauensspanne von etwa $\pm \frac{1}{3}$ begnügt, 50 Werte knapp ausreichen.

Die Resultate dieser orientierenden Betrachtung zeigen somit, dass sich vernünftige Kenngrössenschätzungen mit erstaunlich kleinen Stichprobenumfängen durchführen lassen. Zudem lässt sich die Effizienz allenfalls noch durch sinnvolle Schichtung der Stichprobenerhebung steigern. Gegenüber der kontinuierlichen Messung ergibt sich damit ein erheblich kleinerer Messaufwand. Zudem lassen sich mit vertretbarem Aufwand Resultate erhalten, die auch eine räumliche Repräsentanz aufweisen [15]. Da heute in der Schweiz vermehrt nach Daten gefragt wird, welche zuverlässigen Aufschluss über die

räumliche Belastungsverteilung in bestimmten Gebieten geben, wäre zu prüfen, ob die heute für Immissionserhebungen bestehenden Eidgenössischen Empfehlungen durch Einbezug von Vorschriften über Stichprobenerhebungen zu ergänzen wären.

Verdankung

Ich danke E. Braun, F. Bühler, G. Germann, I. Schulthess und Ch. Strähl, ohne deren Einsatz diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Korrespondenzadresse:

Dr. R. Eggli, Gesundheitsinspektorat der Stadt Zürich, Postfach, CH-8035 Zürich

Literaturverzeichnis

- 1 W. Martin, G. Galli und T. Pelli: Plan 35, 14 (1978).
- 2 K. H. Kellner: VDI-Berichte 247, 36 (1975).
- 3 W. Hess: Z. Präventivmed. 11, 144 (1966).
- 4 Bundesamt für Umweltschutz, «Empfehlung zur Messung und Beurteilung von Stickstoffmonoxid- bzw. Stickstoffdioxid-Immissionen», Bern, Juli 1980.
- 5 «Statistisches Jahrbuch der Stadt Zürich» 75 (1979).
- 6 VDI-Richtlinie No. 3482, Blatt 2 und 3 (1979).
- 7 J. C. Frohne und J. Reis: Staub-Reinhalt. Luft 40, 522 (1980).
- 8 K. Becker und U. Schurath, VDI-Berichte 247, 38 (1975).
- 9 B. Böhlen, «Erste Messergebnisse aus dem NABEL», Pressekonzferenz nationales Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL), Bern, 3. 2. 81.
- 10 K. Lütze: VDI-Berichte 247, 9 (1975).
- 11 H. H. Oelert et al: VDI-Berichte 247, 20 (1975).
- 12 J. D. Butler. Air Pollution Chemistry», Academic Press, 1979.
- 13 Ch. Chatfield, «Statistics for Technology», Chapman + Hall, London, 1975.
- 14 W. R. Ott und D. T. Mage: J. Air Poll. Contr. Assoc. 31, 365 (1980).
- 15 A. Junker: Technisches Messen 47, 231 (1980).



R. Eggli

Chemiestudium an der Universität Zürich, Promotion 1973; heute Leiter der Abteilung Immissionsschutz beim Gesundheitsinspektorat der Stadt Zürich.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

SChV Wintertagung und Generalversammlung 1982

Unter dem Vorsitz seines Präsidenten, Dr. *Max Rutishauser* (Feldbrunnen bei Solothurn), führte der Schweizerische Chemiker-Verband seine diesjährige Wintertagung und Generalversammlung am 19. Februar 1982 im Forschungszentrum der Firma *AG Brown Boveri & Co.* in Dättwil (Kanton Aargau) durch.

Bei Eröffnung der Tagung, welche verschiedenen, aktuellen Forschungskreisen der Firma Brown Boveri gewidmet war, konnte der Vorsitzende rund 130 Teilnehmer begrüßen, darunter von der gastgebenden Firma Prof. Dr. *A. P. Speiser*, Chef der Konzernforschung BBC, und als weitere Referenten die Herren Dr. *C. Schüler*, Dr. *H. R. Zeller*, Dr. *M. Fischer* und Dr. *G. H. Gessinger*.

Die im Anschluss an die Referate rege benützte Diskussion zeigte, dass die Forschung bei Brown Boveri auch die Schweizer Chemiker lebhaft zu interessieren vermag.*

Aus der nachfolgenden 63. ordentlichen Generalversammlung des Verbandes ist in erster Linie der Rücktritt von Präsident Dr. *M. Rutishauser* zu erwähnen, welcher dem Vorstand während 26 Jahren angehört und den Verband seit dem Jahre 1974 als Präsident geleitet hat. Der Demissionär wurde in dankbarer Würdigung seines zielbewussten und richtungweisenden Einsatzes als Präsident in den Jahren 1974 bis 1982 mit Akklamation zum Ehrenpräsidenten des Verbandes ernannt. An seiner Stelle wählte die Generalversammlung mit starkem Applaus einstimmig zum neuen Verbandspräsidenten Direktor Dr. *Paul Rhyner* (Binningen), welcher seit dem Jahre 1974 als Leiter der zentralen Forschung in Firma Ciba-Geigy AG in Basel tätig ist und dem Vorstand des Verbandes seit drei Jahren angehört.



Dr. *Paul Rhyner*,
neuer Präsident des
Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Nach einem von PD Dr. *H. Pfander*, Bern, (Vorsitzender der Wissenschaftlichen Kommission) gebotenen Ausblick auf die

* Die Autoreferate zu den Vorträgen werden in *Chimia* 5/82 publiziert.



Prof. Dr. *H. Batzer* (Basel), ernannt zum Ehrenmitglied des Schweizerischen Chemiker-Verbandes an der Jahresversammlung 1982 in Dättwil/Baden

Tätigkeit des Verbandes 1982/83 folgte die Ernennung von Prof. Dr. *H. Batzer* (Basel) zum Ehrenmitglied des Verbandes in Anerkennung seiner grossen Verdienste um die Organisation des Internationalen Makromolekularen Symposiums MMS (Kunststoff-Chemie), welches vom Schweizerischen Chemiker-Verband bereits siebenmal durchgeführt und fünfmal vom Geehrten betreut worden ist. Das MMS wird auch in den kommenden Jahren periodisch wiederholt.

Als letztes Traktandum folgte die Verleihung der vom Verbands gestifteten Preise an junge Schweizer Chemiker: Der «Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes», welcher für hervorragen-



Dr. *Otto Haas*, bei der Entgegennahme des Preises 1981 des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

gende wissenschaftliche Arbeiten an Hochschulen auf einem Fachgebiet der Chemie verliehen wird, fiel diesmal an Dr. *Otto Haas* vom Anorganisch-Chemischen Institut der Universität



Medaille zum Dr. *Max-Lüthi*-Preis (Vorderseite)

Fribourg in Anerkennung seiner Arbeiten über Photoelektroden, welcher der Versammlung durch den Vorsitzenden der Expertenkommission, Prof. Dr. Dieter Seebach (ETH Zürich) vorgestellt wurde.

Die zur Erinnerung an den im Jahre 1979 verstorbenen, ersten Ehrenpräsidenten des Verbandes geschaffenen «Dr. Max-Lüthi-Preise», die für ausgezeichnete Diplomabschlüsse und Diplomarbeiten verliehen werden, die an Chemie-Abteilungen von anerkannten, höheren technischen Lehranstalten in der Schweiz ausgeführt worden sind, wurden erstmals an zwei junge diplomierte Chemiker HTL verliehen, welche durch den neuen Verbandspräsidenten, Dr. Paul Rhyner, vorgestellt wurden, nämlich an Jean-Claude Scherz (La Tour-de-Peilz) für seine Diplomarbeit über «Etudes de la séparation d'anions par chromatographie liquide à haute pression» und an Jürg Zimmermann (Adelboden) für seine Diplomarbeit über «Herstellung von Anionen hoher Nucleophilie mit speziellen Reaktionen mit Fluorid».

Zum Abschluss der Tagung begaben sich die Teilnehmer am Nachmittag zur Besichtigung der Elektronik-Fabrik von Brown Boveri nach Turgi, wo speziell elektronische Geräte für die Steuerung und Überwachung elektrischer Anlagen hergestellt werden.

E. A. Dünkelberg

Zum Wechsel im Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Dr. P. Rhyner



Mit der Wahl von Dr. Paul Rhyner zum neuen Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, als Nachfolger von Dr. Max Rutishauser, tritt erneut ein Chemiker an die Spitze der Berufsorganisation, der eine breite Kenntnis über alle Belange der schweizerischen Chemie in sein neues Amt mitbringt. Ein kurzer Blick auf das anlässlich der GV verlesene Curriculum vitae möge dies bestätigen:

P. Rhyner wurde 1924 im Kanton Glarus geboren, wo er auch

die Grundschulen besuchte. In der Folge arbeitete er zwei Jahre als Chemie-Praktikant in der Industrie. Anschliessend erfolgte der Eintritt in das Technikum Winterthur und nach der durchlaufenen Ausbildung 1946 der Studienabschluss als diplomierter Chemiker. Nach einem Assistentenjahr an der Chemie-Abteilung in Winterthur wurde das Studium an der Universität Fribourg fortgesetzt und 1951 mit einer Promotionsarbeit bei Prof. H. de Diesbach abgeschlossen.

Die Aufnahme einer Forschungstätigkeit im Farbendepartement der damaligen Fa. Ciba AG führte im Laufe der Jahre zu ca. 50 Patenten resp. Publikationen und ca. 12 Handelsprodukten auf dem Gebiet der Farbstoffe.

Nach einem «Sabbatical leave» (1959) an der University of Leeds (GB) erfolgte die Übernahme von immer weiteren Verantwortungsbereichen innerhalb der Firma. Seit 1974 ist Dr. Paul Rhyner Leiter der Zentralen Funktion Forschung der Ciba-Geigy AG, Basel.

Der neue Präsident, P. Rhyner, rechnet zu seinen «Hobbies» ein weites Feld von Interessen wie Grenzgebiete der Biophysik und Psychologie, Bergwanderungen, Reisen mit der Familie, klassische- und Volksmusik. Besondere Interessen an Fragen der Ausbildung/Fortbildung der Akademiker und Techniker. Mitwirkung in entsprechenden Gesellschaften usw.

Für einige kurze Ausführungen zur Übernahme des Präsidiums geben wir Dr. Paul Rhyner direkt das Wort:

«Die Übernahme des Präsidiums des Chemikerverbandes veranlasst mich zu einigen Bemerkungen.

Als erstes möchte ich Herrn Dr. M. Rutishauser im Namen aller Mitglieder des Verbandes für die geleisteten Dienste danken. 25 Jahre im Vorstand, davon 8 Jahre als Präsident, bedeuten einen immensen Einsatz und grosse Begeisterung für die Anliegen einer Berufsgesellschaft. Mit der Ernennung zum Ehrenpräsidenten wollte der Vorstand die Verdienste von Dr. M. Rutishauser entsprechend würdigen.

Die Übernahme einer neuen Aufgabe ist natürlich dazu angetan, sich bewusst zu werden, was es zu erhalten und zu fördern gilt. Ich benutze diese Gelegenheit, auch Ihnen in Erinnerung zu rufen, welchen Aufgaben sich der Schweizerische Chemiker-Verband insbesondere annimmt.

a) Die Durchführung von Fortbildungskursen

Mit der Organisation von wissenschaftlichen und technischen Fortbildungskursen trägt der Chemiker-Verband dazu bei, das hohe Ausbildungsniveau von Absolventen der Hochschulen und Höheren Technischen Lehranstalten im Laufe der Berufstätigkeit zu erhalten. Eine Aufgabe, welche im raschen Wandel der wissenschaftlich-technischen Entwicklung von grosser Bedeutung ist.

b) Die Herausgabe der Fachzeitschrift CHIMIA

Mit Übersichts- und Spezialartikeln, kurzen Mitteilungen neuester Forschungsergebnisse aus Hochschul- und Industrielaboratorien, durch Informationen über Referate in Fachgesellschaften, neue Bücher und industrielle Ergebnisse spricht die CHIMIA einen breiten Leserkreis an.

c) Die Organisation der ILMAC und des Treffens für Chemie

Die mit der MUBA gemeinsam aufgebaute ILMAC stellt eine bedeutende Fachmesse für Labor- und Gerätetechnik der Chemie und verwandter Gebiete dar, welche durch ihre überschaubare Grösse den zahlreichen und anspruchsvollen Messebesuchern alle drei Jahre die neuesten internationalen Neuheiten und Entwicklungen in der Schweiz sehr ansprechend präsentiert. Die Verknüpfung mit dem «Treffen für Chemie» fördert die immer international werdende Begegnung der Fachleute auf theoretischer und praktischer Ebene.

d) Die Förderung des chemischen Nachwuchses an Hochschulen und Höheren Technischen Lehranstalten

Der Chemiker-Verband unterstützt in vielfältiger Weise die Information (z. B. durch Berufsbilder) z. H. der heranwachsenden Generation über den Chemikerberuf und orientiert durch allgemeine Veranstaltungen die Öffentlichkeit über Bedeutung und Probleme der Chemie.

e) Die Zusammenarbeit mit Lehranstalten und Fachgesellschaften

Die konstruktive Zusammenarbeit mit der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft, der Akademie der Technischen Wissenschaften, dem Schweizerischen Komitee für Chemie und verwandten Fachgesellschaften ermöglicht den Einsatz bester Kräfte für gemeinsam interessierende Aufgaben.

Es gehört wohl zu meinen vornehmsten Pflichten, das von meinen Vorgängern aufgebaute Programm im Interesse aller Beteiligten zu erhalten, den Wandlungen der Zeit entsprechend weiterzuentwickeln und neue Probleme vorausschauend aufzugreifen. Damit hoffe ich, in enger Zusammenarbeit mit den Kollegen im Vorstand, dem durch die Wahl zum Ausdruck gebrachten Vertrauen gerecht zu werden.»

Die Mitglieder des Vorstandes des Schweizerischen Chemiker-Verbandes sind überzeugt, mit P. Rhyner an der Spitze, erneut eine tatkräftige und in kollegialer Zusammenarbeit wirkungsvolle Führung des Verbandes gewährleisten zu können

H. Stauffer

Neue Mitglieder

Duca Monica, stud. chem., Dorflindenstrasse 6, 8050 Zürich
 Gsell Laurenz, Dr., Maiengasse 56, 4056 Basel
 Monti Daniele, Chem. Ing. ETH, Doktrand/Assisten, Nelkenstrasse 7, 8006 Zürich
 Siegrist Hans-Peter, Dr. phil., Lindenweg 1, 3038 Kirchlindach

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

Chronik

Max Ruthishauser zum 70. Geburtstag am 25. April 1982



An der kürzlichen Jahresversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes ist Dr. Max Ruthishauser als Präsident zurückgetreten und mit grossem Applaus zum Ehrenpräsidenten ernannt worden. Der Entschluss zum Rücktritt hängt in seiner eigenen Motivierung mit dem Schritt über eine Jahrzehntschwelle zusammen. Eine äussere Motivierung vermisst man, entsprechen sein Auftreten und seine Erscheinung doch ganz dem erstrebenswerten Ideal des «mens sana in corpore sano».

Doch diese Glückwunsch-Notiz will nicht die Präsidialjahre von Max Ruthishauser im allgemeinen und den Herrn Ehrenpräsidenten im besonderen würdigen. Ich möchte versuchen, den Menschen zu erkennen, wie er im Spannungsfeld von eigener Anlage und Umwelt geworden ist. Wie er selbst an der kürzlichen Jahresversammlung im Forschungszentrum von Brown Boveri in köstlichen Worten schilderte, begann er sein berufliches Leben als Schlosserlehrling bei BBC. Als Chemiker aber sollte er die Sprossen bis zu den Höhen unternehmerischer Führung erklimmen. Anlässlich seiner Bewerbung bei der «Cellulose Attisholz» – so berichtete er selbst – sagte ihm die Firmenleitung, sein Schlosserdiplom interessiere mehr als der Titel eines Dr. chem. Man kann also unserm Jubilar attestieren, sein Leben so angelegt zu haben, dass es nicht gemäss dem Spruch des alten G. Chr. Lichtenberg (1742–1799) glossiert werden kann: «Wer nichts als Chemie versteht, versteht auch die nicht recht».

Kann man sein Leben selbst anlegen? Wieviel ist eigener Charakter, wie gross der Umweltfaktor? Ein Einzelleben verwickelt sich nur im Austausch mit der Umwelt, gewiss. Das Einzelwesen *nimmt* von ihr – *wirkt* aber auch auf sie. Es gibt viele Menschen, die bei nur mittelmässigen Anlagen in der Welt reüssieren; sie lassen sich gewissermassen von ihrer Zeit mit deren modischen Tagesrichtungen treiben, ohne selbst einen Kurs zu bestimmen. Nicht so unser Jubilar.

Mein zweites Attest möchte ich daher so formulieren: Max

Ruthishauser gehört nicht zu jenen, die sich fragen, was geschehen wird, sondern was zu tun ist.

Wer sein Lebensschifflein von der Lehrlingswerkstatt bis zu verantwortungsvollen Führungsstellen ruderte, lernt das Ruder führen; Einsatz ist ihm selbstverständlich, denn «lässt nur einmal die Arme er sinken, reissen ihn jäh die Fluten zurück» (*Vergil*). So wird man, teils umweltsbestimmt, teils aus eigener Anlage heraus, vom Ruderer schliesslich zum Kapitän.

Solcher Art ist der Steuermann, der als Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes von 1974–1982 den zu wählenden Kurs zu beurteilen hatte. Gesetzte Ziele hat er erreicht und Lösungen anstehender Probleme vorbereitet. Dabei halfen umweltsunabhängige, aus seiner Persönlichkeit entspringende Faktoren: Kameradschaftsgeist und Sinn für Humor.

Max Ruthishauser ist ein Mann der Praxis, kein Theoretiker und Grübler. Mit einem Korn Humor sei ihm deshalb zum Schluss gesagt, er sei nicht wie jenes Wesen, von dem Carl Friedrich von Weizsäcker in einem Gleichnis erzählt: «Der Tausendfüssler, befragt, in welcher Reihenfolge er seine Füsse setze, fing an, darüber nachzudenken, und verlernte das Gehen.»

Wir wünschen unserem Jubilaren den Schritt in neue Jahrzehnte nach bewährter Gangart.

Jean Druey

Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, welcher Dr. Ruthishauser so viel zu verdanken hat, sowie Redaktion und Verlag der *CHIMIA* übermitteln dem Jubilaren gemeinsam die besten Glückwünsche.

Ehrungen – Ernennungen

Anlässlich der Generalversammlung vom 19. Februar 1982 wurden vom Schweizerischen Chemiker-Verband zwei neue Ehrenmitglieder ernannt (siehe ebenfalls Bericht zur GV in dieser Ausgabe). Die Laudatio für die Geehrten lautet:

«Der Schweizerische Chemiker-Verband ernennet zu seinem Ehrenpräsidenten:

Herrn Dr. Max Ruthishauser

in dankbarer Würdigung seines zielbewussten und richtungsweisenden Einsatzes als Präsident des Verbandes in den Jahren 1974 bis 1982.»



«Der Schweizerische Chemiker-Verband ernennet zu seinem Ehrenmitglied:

Herrn Professor Dr. Hans Batzer in dankbarer Würdigung seines hervorragenden Beitrages an die Organisation und Durchführung der internationalen Makromolekularen Symposien.»

Universität Basel. Niels Kaj Jerne, Prof. Dr. med., Direktor des Immunologischen Instituts, Inhaber des Marcel-Benoist-Preises 1980, erhält den Paul-Ehrlich- und Ludwig-Darmstaedter-Preis 1982.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Prof. Dullio Arigoni wurde von der Cornell University, Ithaca, N. Y. zum Andrew Dixon Withe Visiting Professor at large

ernannt, und Prof. *Dieter Seebach* wurde vom Max Planck Institut für Kohleforschung, Mühlheim/Ruhr, zum ersten Karl-Ziegler-Gastprofessor gewählt.

In beiden Fällen handelt es sich nicht um Gastprofessuren im üblichen Sinne des Wortes, sondern um selten gewährte Ehrungen, die mit der Verpflichtung verbunden sind, an der Institution, die die Ehrung erteilt hat, einige Vorträge zu halten.

Hochschulnachrichten

Universität Bern

Am 24. März 1982 wurde das neue *Zellbiologische Zentrum* der Universität Bern offiziell eröffnet.

Das neue Gebäude liegt an der Baltzerstrasse (früher Sahlistrasse) in unmittelbarer Nähe verschiedener anderer Universitätsbauten, so auch des Chemie-Gebäudes. Das neue Zellbiologische Zentrum ist für Bern – abgesehen von dem seit 1950 bestehenden, ausschliesslich der Forschung bestimmten Theodor-Kocher-Institut – das erste interfakultäre Institut, in dem Lehre und Forschung stattfinden.

Das neue Zentrum enthält das Institut für allgemeine Mikrobiologie (Direktor: Prof. Dr. *Richard Braun*), das bisher im Botanischen Institut im Botanischen Garten untergebracht war; es ist stark auf Gen-Molekularbiologie ausgerichtet. Weiter findet sich eine Abteilung für Zellbiologie und Entwicklungsbiologie (Leitung: Prof. Dr. *Rudolf Weber*), früher im Institut für Zoologie beheimatet. Haupt-Forschungsgebiete: Genregulation, Zelldifferenzierung.

Sodann haben sich zwei medizinische Institute, die unter grosser Raumnot litten (wachsender Mediziner-Nachwuchs!), in das neue Zentrum expandiert. Das ist einmal das Anatomische Institut (Direktor: Prof. Dr. *Ewald R. Weibel*), welches neue Sezierräume, aber auch Forschungslaboratorien (Lunge, Atmung, O₂-Umsatz in Muskelzellen) erhalten hat. Ferner hat das ebenfalls nebenan gelegene Medizinisch-Chemische Institut (Direktor: Prof. Dr. *Hugo Aebi*) modern eingerichtete Laboratorien für Studentenpraktika erhalten.

Last but not least: Im neuen Zentrum ist eine interfakultäre Bibliothek untergebracht, die in ihren grosszügig konzipierten Räumen mehrere Institutsbibliotheken aufgenommen hat. Die Bibliothek des Zentrums hat auch die Aufgabe erhalten, die Einführung der Bibliotheksautomation im Hinblick auf das gesamte universitäre Bibliothekswesen zu studieren.

Gesamte Hauptnutzfläche des Zentrums ca. 6400 m².

Kosten: 23 Millionen Franken.

Architekt: Andrea Roost (Bern).

Dr. *Günter Albrecht-Bühler* wurde zum Extraordinarius und Forschungsgruppenleiter der Abteilung Biochemie des Biozentrums befördert.

Universität Bern. Prof. Dr. *Esther Fischer-Homburger* wurde zur vollamtlichen Extraordinaria für Medizingeschichte befördert.

Dr. *Hans Siegenthaler* wurde zum Privatdozenten für Elektrochemie und Elektroanalytik ernannt.

Université de Genève. Décès de M. *Théodore Posternak*, professeur honoraire à la faculté des sciences, survenu le 23 février 1982. Jusque 1973 professeur ordinaire pour chimie organique et chimie biologique.

Hommage suivra en mai 1982

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Prof. Dr. *Josef Reissner* wurde zum ordentlichen Professor für metallische Werkstoffe befördert. – PD Dr. *Camille Ganter*, Laboratorium für Organische Chemie, wurde zum Titularprofessor befördert.

Veranstaltungen

Inland

Berner Chemische Gesellschaft. 21. April 1982: Dr. *A. Walz* (Theodor Kocher Institut, 3012 Bern), Interferon. – 5. Mai 1982: Dr. *W. Stadelmann* (Städt. Literaturgymnasium Bern), Ziele und Inhalte des Chemieunterrichts am Gymnasium. – 19. Mai 1982: Dr. *F. L'Eplattenier* (Ciba-Geigy AG, 4002 Basel), Ist chemische Forschung noch zeitgemäss? (Jeweils um 16.30 Uhr im Hörsaal 16, Erdgeschoss Nordblock der chemischen Institute, Freiestrasse 3, 3012 Bern.)

Biochemische Vereinigung Bern. 20. April 1982: Dr. *J. Y. Chang* (Ciba-Geigy AG, 4002 Basel), Isolation and structure determination of polypeptide at the picomole level. (Um 11.00 Uhr im Klubraum der chemischen Institute, Freiestrasse 3, 3012 Bern.) – 4. Mai 1982: Prof. Dr. *John S. Charnok* (Division of Human Nutrition, Glenthorne Laboratory, O'Halloran Hill, Australia), Dietary Lipids and Cardiac Enzyme Function. (Um 17.15 Uhr im Hörsaal des Med.-chemischen Instituts, Bühelstrasse 28, 3012 Bern.)

Chemische Gesellschaft Fribourg. 20. April 1982: Prof. Dr. *R. Giovanoli* (Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Universität Bern), Kinetik und Mechanismen bei Reaktionen in und an feinteiligen festen Stoffen. – 27. April 1982: Prof. Dr. *R. Keese* (Institut für organische Chemie, Universität Bern), Tetrakoordinierter, planarer Kohlenstoff: theoretische und synthetische Aspekte. – 4. Mai 1982: Prof. Dr. *G. Schwarz* (Biozentrum, Klingelbergstrasse 70, 4056 Basel), Kooperative Komplexbildung mit Polymeren. (Jeweils um 17.15 Uhr im Chemiegebäude der Universität Fribourg, Pérolles.)

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 5. Mai 1982: Prof. Dr. *John H. Nelson* (University of Nevada, Reno), Pentacoordination in the chemistry of palladium and platinum. – 19. Mai 1982: Prof. Dr. *J.-C. Charpentier* (Laboratoire des Sciences du génie chimique, Nancy), Les réacteurs gaz-liquide. Résultats récents et perspectives. (Jeweils um 17.15 Uhr im Auditoire C, Collège propédeutique, Université de Lausanne-Dorigny.)

Chemische Gesellschaft Zürich. 21. April 1982: Prof. Dr. *H. Kessler* (Institut für Organische Chemie, Universität Frankfurt/Main), Konformationsuntersuchungen cyclischer Peptide mit modernen NMR-Techniken. – 28. April 1982: Prof. Dr. *A. G. M. Barrett* (Department of Chemistry, Imperial College, London), Carbanions: Convenient Chemical Chameleons. – 5. Mai 1982: Prof. Dr. *P. Vogel* (Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne), Stereochemistry and Reactivity of π -Systems. – 12. Mai 1982: PD Dr. *J. Hoigné* (EAWAG, Dübendorf), Ozonung von Wasser: Wasserqualität und Kinetik der Oxidation organischer Substanzen. – 19. Mai 1982: Prof. Dr. *R. Huber* (Max-Planck-Institut für Biochemie Martinsried), Strukturelle und funktionelle Aspekte der Beweglichkeit von Domänen in Proteinen am Beispiel der Immunglobuline, des Trypsinogens und der Citrat-Synthase. (Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal 15-G-19 der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich.)

Ingenieurschule beider Basel, Muttentz

Im Rahmen des Seminars für Technische Weiterbildung (ein Gemeinschaftswerk der Ingenieurschule beider Basel mit der Chemischen Industrie, dem BIA und dem STV [Sektion Basel]) findet im Sommersemester 1982 an der Ingenieurschule beider Basel ein Kurs über

Moderne Regelungstechnik

statt. Das Kursziel wird wie folgt umschrieben: «Weiterbildung

für Ingenieure, Naturwissenschaftler und Techniker aus der Praxis, die sich in ihrer Arbeit mit Regelungsproblemen befassen und deshalb ihr Wissen auf den neuesten Stand bringen möchten: kontinuierliche und diskrete Regler im Zustandsraum, anwendungsorientierte Systemtheorie, Einsatz von Mikrorechnern, adaptive Regelung.»

Kursleiter: F. Kraus, dipl. Ing. ETH, Assistent in der Fachgruppe für Automatik, ETH Zürich. Kurszeit: Montag, 16.30–18.20 Uhr. Kursdauer: 26. April bis 28. Juni und 16. August bis 25. September 1982, total 16 Kursabende. Kurskosten: Fr. 350.– inkl. Kursunterlagen.

Auskunft: Sekretariat der Ingenieurschule beider Basel, Gründenstrasse 40, 4132 Muttenz, Tel. 061/614242, Frau Koch verlangen.

Fachgruppe für Verfahrens- und Chemieingenieurtechnik

Arbeitsgruppe Biotechnologie

Nachdem am 25. Februar 1981 anlässlich der 49. Vorstandssitzung der FVC die Gründung der Arbeitsgruppe Biotechnologie beschlossen und im Herbst des gleichen Jahres Dr. M. Küenzi zu deren ersten Leiter gewählt wurde, konnte mit den Vorbereitungsarbeiten für die Tätigkeit der Arbeitsgruppe im Jahre 1982 begonnen werden.

Es wurden am 24. März 1982 an einer Sitzung von Vertretern aus Hochschule und Industrie Zielsetzungen und Arbeitsweise der Arbeitsgruppe besprochen. Für die zweite Jahreshälfte ist eine erste Biotechnologie-Tagung vorgesehen.

(SIA Generalsekretariat, 8039 Zürich)

Ausland

Analytica 82

8. Internationale Fachausstellung mit Tagung Biochemische Analytik. 27. bis 30. April 1982 in München.

Deutsche Gesellschaft für Klinische Chemie, GdCh-Fachgruppe Analytische Chemie.

Informationen (Tagung): Dr. Rosmarie Vogel, Nussbaumstrasse 20, D-8000 München 2.

ACHEMA 82

Internationales Treffen für Chemische Technik. 6. bis 12. Juni 1982 in Frankfurt am Main.

Dechema, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen E. V., Frankfurt.

IUPAC

Physical Organic Chemistry

July 11–16. 6th IUPAC Conf. on Physical Organic Chemistry. Louvain-la-Neuve, Belgium.

(Prof. A. Bruylants, Université Catholique de Louvain, Laboratoire de Chimie Générale et Organique, Bâtiment Lavoisier, 1 Place Louis Pasteur, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgium.)

Computers in Chemical Research

July 11–16. 6th International Conference on Computers in Chemical Research and Education (ICCCRE). Washington, DC, USA.

(Dr. Stephen R. Heller, Chairman, 6th ICCCRE, EPA, MIDSD, PM-218, 401 M Street, SW, Washington, DC 20460, USA.)

Macromolecules

July 12–16. IUPAC Macromolecular Symposium Amherst/MA, USA.

(James C. W. Chien, Dept. of Polymer Science & Engineering, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts 01003, USA.)

Selective Polymer Sorbents

July 19–22. 23rd Prague Microsymposium «Selective Polymer Sorbents». Prague, Czechoslovakia.

(Dr. F. Svec, c/o Institute of Macromolecular Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, Heyrovského n.2, 162 06 Prague 616, Czechoslovakia.)

Non-Aqueous Solutions

July 19–23. 8th International Conference on Non-Aqueous Solutions. Nantes, France.

(Pham van Huong, Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman, Université de Bordeaux 1, 351 Cours de la Liberation – 33405 Talence, France.)

Photochemistry

July 25–30. 9th IUPAC Symposium on Photochemistry. Pau, France.

(Prof. J. Joussot-Dubien, Laboratoire de Chimie Physique A, Université de Bordeaux I, F-33405 Talence, France.)

Carbohydrates

August 22–28. 11th International Carbohydrate Symposium. Vancouver, Canada.

(Dr. G. C. S. Dutton, Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver, BC V6T 1Y6, Canada.)

Dioxin 82

3rd International Symposium/Workshop on Chlorinated Dioxins and Related Compounds.

International Conference Centre, Salzburg, Austria, October 12–14, 1982.

Objectives

The aim of this symposium is to bring together specialists from different fields of Dioxin research, which will allow the problem to be treated in an interdisciplinary fashion. Similar to the first successful workshop in Rome and the second event in Washington, October 1981, emphasis will be on discussion and exchange of information. Symposium Proceedings will be published.

Topics

1. Incineration Sources
2. Analysis and Standards
3. Fate, Distribution and Levels
4. Laboratory Safety and Disposal Practices
5. Toxicology and Risk Assessment
6. Legal and Regulatory Aspects

Sponsors

International Association of Environmental Analytical Chemistry and International Society of Toxicological and Environmental Chemists in collaboration with different national and international agencies and groups.

Preliminary Organising Committee

R. W. Frei, Amsterdam, Holland
O. Hutzinger, Amsterdam, Holland
E. Merian, Therwil, Switzerland
F. Pocchiari, Rome, Italy
G. Reggiani, Basle, Switzerland
B. M. Shepard, Washington, USA
A. L. Young, Washington, USA

Further information by:

Dr. E. Merian, Im Kirsgarten 22, CH-4106 Therwil Switzerland.

Buchbesprechungen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Sc, Y, La–Lu Rare Earth Elements. Part D2: Coordination Compounds (Continuation). Editors: *T. Moeller, E. Schleitzer-Rust*. 1982. 20 ills., XIII + 352 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 933,-.

Die Seltenerdelemente werden zurzeit am Gmelin-Institut intensiv bearbeitet. Der Teil D ist den Koordinationsverbindungen gewidmet. Nach den bereits erschienenen Bänden D1 und D3 beschreibt der vorliegende Band D2 Verbindungen von Scandium, Yttrium und den Lanthaniden mit Liganden, welche sowohl Sauerstoff- wie Stickstoff-Donoratome enthalten. Der Band ist in englischer Sprache verfasst, und in neun Kapiteln werden Komplexe mit den folgenden Liganden behandelt: 1) Aminolakohele und Aminophenole. 2) Hydroxyverbindungen von Pyridin und Chinolin. 3) Schiff'sche Basen. 4) Azoverbindungen. 5) Oxime und Nitrosoverbindungen. 6) N-Oxide. 7) Amide, Hydrazide und verwandte Verbindungen. 8) Oxoverbindungen von N-Heterocyclen. 9) Andere N- und O-Donoren. Ein Liganden-Formelindex schliesst den Band ab. Viele der beschriebenen Komplexe sind für die Trennung und Analytik der Seltenen Erden von Bedeutung. Der Band enthält zwanzig ausschliesslich strukturelle Figuren, welche die Vielfalt an Koordinationsgeometrien mit hohen Koordinationszahlen bei Lanthanidkomplexen hübsch illustrieren. Naturgemäss ist ein grosser Teil des Materials tabellarisch zusammengefasst. Die Literatur ist bis Ende 1980 vollständig erfasst. *H. Güdel*

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Ac–Actinium. Supplement Volume 1. Editors: *H. K. Kugler, C. Keller*. 1981. 155 ills., XVI + 316 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 881,-.

Wie schon frühere Ergänzungsbände zu den Actiniden wurde auch der vorliegende Band «Actinium, Supplement Vol. 1» zur Hauptsache von Mitarbeitern des Kernforschungszentrums Karlsruhe in englischer Sprache verfasst. Die Bedeutung des Elements Actinium wurde erst in den siebziger Jahren deutlich, so dass der 1942 erschienene Hauptband über dieses Element heute veraltet ist. Das langlebigste Isotop ^{227}Ac entsteht auf natürlichem Weg aus ^{235}U via ^{231}Th und ^{231}Pa . Wegen des geringen natürlichen Vorkommens von ^{235}U ist dieser Prozess zur Erzeugung grösserer Mengen von ^{227}Ac ungeeignet. Seit etwa 1950 wird ^{227}Ac routinemässig, heute auch in makroskopischem Massstab, durch Neutronenbestrahlung von ^{226}Ra künstlich hergestellt. Im vorliegenden Band werden in fünfzehn Kapiteln Herstellung, Trennung und Eigenschaften von Actinium und seinen Verbindungen präsentiert, wobei auch die praktischen Aspekte der Handhabung und Anwendungen im Detail behandelt werden. Über die eigentliche Chemie des Actiniums ist offenbar wenig bekannt, jedoch konnte bei der Entwicklung der komplexen Trennverfahren einiges über das Verhalten in wässriger Lösung gelernt werden. Die Literatur ist bis Mitte 1980 ausgewertet. *H. Güdel*

Schweizerisches Lebensmittelbuch

Kapitel 61, «Enzymatische Bestimmungen»

1981. Eidg. Druckerei- und Materialzentrale, 3000 Bern

Der Schwerpunkt der Lebensmittelanalytik liegt weitgehend im Nachweis und in der Bestimmung von spezifischen Lebensmittelinhaltsstoffen in einem in der Regel sehr heterogenen Stoffgemisch. Zur Erfassung solcher Inhaltsstoffe bieten sich enzymatische Methoden dank ihrer meist hohen Spezifität vorzugsweise überall dort an, wo es sich um Stoffe des intermediären Stoffwechsels handelt. Dass von diesen Methoden nicht früher Gebrauch gemacht wurde, liegt daran, dass erst mit der Entwicklung enzymatischer Methoden in der klinischen Chemie im Handel auch Enzympräparate und -Kombinationen erhältlich wurden, die sich zum Einsatz in der Lebensmittelanalytik eigneten. Die willkommenen Möglichkeiten wurden sogleich erkannt, und es ist einmalig in der Geschichte des Lebensmittelbuches, dass – wie im vorliegenden Fall – zwischen dem Beschluss zur Aufnahme eines neuen Kapitels und dessen Drucklegung nur drei Jahre verstrichen. Dies spricht nicht nur für die Speditivität der zuständigen Subkommission, sondern offensichtlich auch dafür, dass die Zeit für die Einführung enzymatischer Methoden in die Lebensmittelanalytik eindeutig reif war. Umfangreiche Methodensammlungen hat es zwar schon vorher gegeben, namentlich auch solche, die speziell auf die Lebensmittelanalyse ausgerichtet waren. Im Kapitel 61 sind nun die wichtigsten und erprobten Methoden zusammengefasst (Zuckerarten, organische Säuren, Ethanol, Kreatinin, Glutaminsäure), wobei der Analytiker besonders darüber froh ist, dass nun die mühselige Bestimmung von biochemisch und lebensmittelchemisch wichtigen optischen Antipoden möglich geworden ist. – Das neue Kapitel erhält indessen einen besonderen Wert durch die allgemeine Einführung, die zunächst in kurzer aber prägnanter Form die Besonderheiten enzymatischer Reaktionen erläutert. Für den Praktiker besonders wertvoll sind die «Hinweise für die Substratbestimmungen», die keineswegs nur an Neulinge auf diesem Gebiet gerichtet sind. Namentlich wird auch dem erfahrenen Analytiker ein methodisches Instrumentarium geboten, welches für die objektive und statistisch gesicherte Überwachung der analytischen Arbeit hinsichtlich Präzision und Richtigkeit periodisch eingesetzt werden kann. Dabei wird nicht nur die Reaktion an sich überprüft. Ebenso werden die statistischen Verfahren angegeben, mit welchen auch die Geräte wie Fotometer, Kunststoffküvetten und Dosiergeräte geeicht werden können. Ausführlich werden die Probenvorbereitung und die Störungsmöglichkeiten diskutiert und der ganze Arbeitsablauf erstmals in Entscheidungsdiagrammen dargestellt. – Aus dem Gesagten ergibt sich von selbst, dass das Kapitel 61 auch den erfahrenen Analytiker in konzeptioneller und didaktischer Hinsicht beeindruckt und erfreuen muss. Auf jeden Fall dürften damit die psychischen Aktivierungsenergien für den Einstieg in diese Gebiete der Lebensmittelanalytik auf ein Minimum herabgesetzt worden sein. *E. Baumgartner*

tische Methoden dank ihrer meist hohen Spezifität vorzugsweise überall dort an, wo es sich um Stoffe des intermediären Stoffwechsels handelt. Dass von diesen Methoden nicht früher Gebrauch gemacht wurde, liegt daran, dass erst mit der Entwicklung enzymatischer Methoden in der klinischen Chemie im Handel auch Enzympräparate und -Kombinationen erhältlich wurden, die sich zum Einsatz in der Lebensmittelanalytik eigneten. Die willkommenen Möglichkeiten wurden sogleich erkannt, und es ist einmalig in der Geschichte des Lebensmittelbuches, dass – wie im vorliegenden Fall – zwischen dem Beschluss zur Aufnahme eines neuen Kapitels und dessen Drucklegung nur drei Jahre verstrichen. Dies spricht nicht nur für die Speditivität der zuständigen Subkommission, sondern offensichtlich auch dafür, dass die Zeit für die Einführung enzymatischer Methoden in die Lebensmittelanalytik eindeutig reif war. Umfangreiche Methodensammlungen hat es zwar schon vorher gegeben, namentlich auch solche, die speziell auf die Lebensmittelanalyse ausgerichtet waren. Im Kapitel 61 sind nun die wichtigsten und erprobten Methoden zusammengefasst (Zuckerarten, organische Säuren, Ethanol, Kreatinin, Glutaminsäure), wobei der Analytiker besonders darüber froh ist, dass nun die mühselige Bestimmung von biochemisch und lebensmittelchemisch wichtigen optischen Antipoden möglich geworden ist. – Das neue Kapitel erhält indessen einen besonderen Wert durch die allgemeine Einführung, die zunächst in kurzer aber prägnanter Form die Besonderheiten enzymatischer Reaktionen erläutert. Für den Praktiker besonders wertvoll sind die «Hinweise für die Substratbestimmungen», die keineswegs nur an Neulinge auf diesem Gebiet gerichtet sind. Namentlich wird auch dem erfahrenen Analytiker ein methodisches Instrumentarium geboten, welches für die objektive und statistisch gesicherte Überwachung der analytischen Arbeit hinsichtlich Präzision und Richtigkeit periodisch eingesetzt werden kann. Dabei wird nicht nur die Reaktion an sich überprüft. Ebenso werden die statistischen Verfahren angegeben, mit welchen auch die Geräte wie Fotometer, Kunststoffküvetten und Dosiergeräte geeicht werden können. Ausführlich werden die Probenvorbereitung und die Störungsmöglichkeiten diskutiert und der ganze Arbeitsablauf erstmals in Entscheidungsdiagrammen dargestellt. – Aus dem Gesagten ergibt sich von selbst, dass das Kapitel 61 auch den erfahrenen Analytiker in konzeptioneller und didaktischer Hinsicht beeindruckt und erfreuen muss. Auf jeden Fall dürften damit die psychischen Aktivierungsenergien für den Einstieg in diese Gebiete der Lebensmittelanalytik auf ein Minimum herabgesetzt worden sein. *E. Baumgartner*

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher

Keine Besprechung

Rheinisch-Westfälische Akademie der Wissenschaften, Vorträge Reihe N. Band 302.

Rabenau: Lithiumnitrid und verwandte Stoffe.

Wannagat: Sila-Substitutionen.

Gesamtverzeichnis der Veröffentlichungen.

Stand: April 1981.

Friedr. Vieweg + Sohn, Verlagsgesellschaft mbH, Wiesbaden.

Progress in Medical Chemistry. Vol. 18.

By *P. G. Ellis* and *G. B. West*.

Elsevier Biomedical Press BV, Amsterdam.

Physical Chemistry (Second Edition)

By *P. W. Atkins*.

Oxford University Press.

Flavour '81

3rd Weurman Symposium.

By *Peter Schreier*.

Walter de Gruyter + Co. Berlin/New York.

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Korngrößenanalyse im Laboratorium, Technologie und Geräte

G. von Bernuth, Dipl. Physiker *

1. Aufgabenstellung

Neben der Kenntnis über die chemische oder physikalische Zusammensetzung eines Stoffes steht bei einer Vielzahl von Prozessen das Wissen über die Teilchengröße bzw. ihre Größenverteilung gleichrangig im Vordergrund. Bestimmte Fertigungsverfahren oder Eigenschaften eines Materials hängen ganz wesentlich von der Verwendung eines Ausgangsmaterials definierter Korngröße oder Oberfläche des Einzelteiles ab. Das zunehmende Bestreben, derartige Vorgänge oder Materialeigenschaften zu optimieren, führt zwangsläufig dazu, höhere Anforderungen an die Geräte zur Bestimmung der Korngrößen zu stellen und deren bisherige Einsatzgrenzen zu verschieben. Wo das nicht möglich ist, müssen neue Technologien und neuartige Geräte bereitgestellt werden. Mit modernen Siebeinrichtungen ist es heute möglich, Korngrößenanalysen und Klassierungen bis herab zu $5 \mu\text{m}$ durchzuführen. Auch die Sedimentationsanalyse wird durch die Verwendung von Abtastvorrichtungen und den Einsatz von Zentrifugen wegen der dann möglichen kurzen Messdauer und des weiten Messbereiches wieder attraktiv. Dabei vereinfacht der Einsatz programmierbarer Rechner die Auswertung der Untersuchungsergebnisse.

Die tatsächlichen Anforderungen an ein Analysengerät sind sehr unterschiedlich. Jedes gut eingerichtete Messlabor zur Untersuchung von Korngrößen braucht daher eine ganze Reihe von Messgeräten: Gute Messgeräte zeichnen sich durch eine genaue Abstimmung auf die Produktionseigenschaften aus. In jedem Fall muss sichergestellt sein, dass das Analyseverfahren die Probe nicht beeinflusst, z. B. nicht zu weiteren Zerkleinerungen beiträgt oder, – falls mit Flüssigkeiten gearbeitet wird, die Proben nicht in Lösung gehen oder quellen.

Vor jeder Analyse muss ausserdem geklärt werden, was mit den Proben «gemacht» worden ist, z. B. aus welchem Herstellungsprozess sie stammen oder welchem Zerkleinerungsverfahren sie unterworfen waren.

Von besonderer Bedeutung ist die Art der Probennahme. Die Probe soll repräsentativ sein, d. h. die in ihr enthaltene Kornart

und -verteilung muss dem gesamten Haufwerk entsprechen. Zur exakten Probenteilung sind die verschiedensten Verfahren bekannt. Für die Arbeiten im Labormassstab ist die «laborette-10» gut geeignet, die ein einmal aufgegebenes oder kontinuierlich zugeführtes Schüttgut in 10 gleiche Proben teilt, wobei ihre geschlossene Bauweise Staubverlust verhindert und Verunreinigungen fernhält.

Bevor eine bestimmtes Trenn- oder Untersuchungsverfahren und das dafür erforderliche Gerät empfohlen werden kann, müssen ausserdem einige Fragen geklärt werden:

- der gesamte zu untersuchende Korngrößenbereich;
- die geforderte Genauigkeit, falls eine Klassierung ausreichend ist, die geforderte Abstufung;
- eventuelle chemische Reaktionen (Ausschluss bestimmter Materialien der Gefässe oder Flüssigkeiten);
- eventuelle physikalische Reaktionen (Aufweichen, Quellen, Agglomeration);
- Giftigkeit und Gesundheitsgefahren der Probe;
- Probenzahl pro Tag;
- anfallende Menge;
- zur Analyse zur Verfügung stehende Zeit.

Eine komplette Korngrößenanalyse kann den Einsatz verschiedener Technologien erfordern: Je nachdem, welche Materialien bis in welche Größenordnungen herunter untersucht werden müssen, kann eine mikroskopische Betrachtung einer Siebanalyse vorgeschaltet werden und dieser wiederum eine Sedimentationsanalyse folgen.

Die Arbeitsbereiche der Analysemethoden überlappen sich und können wie folgt eingeteilt werden:

– Trockensiebung	20 μm bis 25 mm
– Nass-Siebung	20 μm bis 200 μm
– Mikrosiebung	5 μm bis 100 μm
– Sedimentation im Schwerefeld	5 μm bis 100 μm ¹
– Sedimentation im Zentrifugalfeld	0,05 μm bis 5 μm
– Mikroskop	0,5 μm bis 1 mm
– Projektionsmikroskop	0,05 μm bis 1 mm

¹ in besonderen Fällen 1 μm bis 200 μm

Verfahren unter Zuhilfenahme von Röntgenstrahlen haben den Nachteil, dass an den Arbeitsplatz besondere Sicherheitsanforderungen gestellt werden müssen und sie nur bei Materialien eingesetzt werden können, deren Periodenzahl grösser als 13 ist. Die Untersuchung mit sog. Sichtern ist meist sehr zeitaufwendig, wenn eine hohe Auflösung angestrebt wird, oder sie sind in ihrer Genauigkeit weniger anspruchsvoll – ausserdem sind ihre Ergebnisse stärker von der Kornform abhängig.

Wenn die Aufgabenstellung geklärt ist, können ein oder mehrere entsprechende Geräte ausgewählt werden. Die Firma Fritsch hat sich auf die Gebiete der Zerkleinerungstechnologie und der Korngrößenanalyse im Laboratoriumsbereich spezialisiert – ihre Geräte werden seit Jahrzehnten weltweit eingesetzt.

2. Trockensiebung

Geräte zur Trockensiebung haben die Handsiebung weitgehend abgelöst. Bei der Maschinensiebung, die fast immer eine Siebung im Siebeinsatz ist, kann man zwischen unterschiedlichen Techniken unterscheiden. Die Geräte differieren in der Art der Sieb- und Siebgutbewegung, wobei fast immer die Handsiebung nachgeahmt wird.

Die Siebbewegung muss 2 Aufgaben erfüllen: Das aufgegebene Siebgut ist möglichst gleichmässig auf dem Gewebe zu verteilen und so intensiv in Bewegung zu halten, dass den einzelnen Partikeln möglichst oft neue freie Maschen angeboten werden. Dieser Bewegung ist eine zweite überlagert, die in den Sieböffnungen festgeklemmte Partikel wieder herausschleudern soll.

2.1 Plansiebmaschinen

Die Plansiebmaschinen (z. B. Fritsch «analysette-18») sind vom Bewegungsmechanismus her mit der manuellen Siebung sehr gut vergleichbar. Daraus ergibt sich eine bevorzugte Anwendung auf Arbeitsgebieten, in denen die maschinelle Siebung die Handsiebung vollständig oder teilweise verdrängen kann, weil zum einen der Arbeitsaufwand bei der Handsiebung nicht mehr vertretbar ist und zum anderen die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gefordert werden muss. Die «analysette-18» eignet sich vorzugsweise für die Korn-

* Fritsch GmbH, Laborgeräteeinbau,
D-6580 Idar-Oberstein 1

größenanalyse grobkörnigen Materials. Bei der Analyse feinkörniger Proben kann die Verwendung von Siebhilfen, z. B. Vulkollanwürfel, vorteilhaft sein. Auf die bei einstellbarer Drehzahl in kreisende Bewegung versetzte Arbeitsplatte (nach DIN 53477) kann ein Siebturm mit 4 Sieben (max. Durchmesser 400 mm, bzw. ca. 16"), Siebpfanne und Siebdeckel aufgebaut werden. Der Kreisbewegung ist im Aussenbereich der Arbeitsplatte eine hin- und hergehende Bewegung überlagert, deren kurzzeitige hohe Beschleunigung die Siebkraft stark erhöht.



Abb. 1: «analysette-18» Plansiebmaschine/Schütteltisch für Analysensiebe bis 400 mm/16" Ø und zum Mischen von Flüssigkeiten und Suspensionen in Laborgläsern.

Für die Ermittlung der optimalen Drehzahl sind abhängig vom Siebgut individuelle Versuche erforderlich. Sowohl zu niedrige als auch zu hohe Drehzahlen können die Siebzeit, die Menge des Rückstandes und damit auch die Trenngrenze des Siebes negativ beeinflussen.

Mit einem eingebauten Zeitschalter kann zwischen Dauerbetrieb oder einer Arbeitszeit von 5–60 min. gewählt und dadurch ein reproduzierbares Ergebnis erzielt werden.

Die «analysette-18» ist auch zum Mischen von Flüssigkeiten und Suspensionen geeignet, wobei als Mischgefäße gängige Laborgläser und Flaschen verwendet werden können, die zwischen der textilverstärkten Gummipfanne und der weich elastischen Bodenplatte eingespannt werden.

2.2 Wurfsiebmaschinen

Im Laborbereich werden auch mehr und mehr Wurfsiebmaschinen (z. B. Fritsch «analysette-3») eingesetzt, die auf Grund

ihrer vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten bestimmte Vorteile bieten.

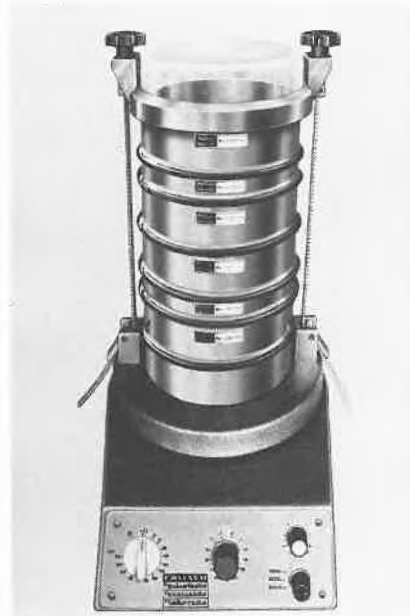
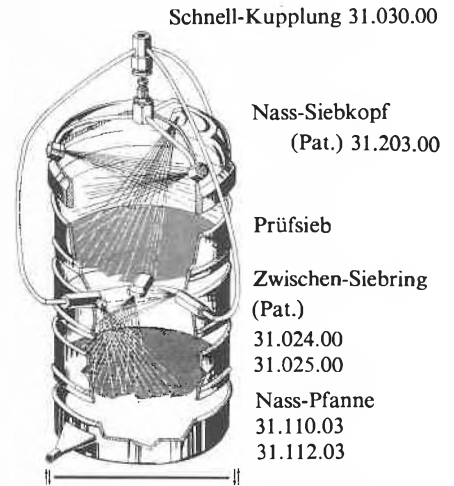


Abb. 2: «analysette-3» Elektromagnetische Labor-Siebmaschine (für Trocken- und Nass-Siebung)

Diese liegen in der intensiven Siebgutbewegung, bei der – wie bei der Plansiebmaschine die variable Drehzahl – hier die Amplitude der vertikalen Schwingung dem Siebvorgang angepasst werden kann. Die eigentliche Siebzeit kann durch eine Intervallautomatik verkürzt werden, die wiederkehrend nach einigen Sekunden Betrieb die Schwingung kurzzeitig abklingen lässt und dadurch mögliche Resonanzen der Siebe und des Siebgutes unterbindet. Zusätzlich werden dadurch die Siebmaschinen von festsetzenden Partikeln befreit. Auf die durch einen Elektromagneten in vertikaler Richtung bewegte Arbeitsplatte kann ein Siebturm mit 7 Sieben zwischen einen Siebkopf aus Plexiglas (Kontrolle des Siebgutes) und die Bodenpfanne eingespannt werden.

2.3 Nass-Siebung mit gewebten Sieben

In vielen Fällen, insbesondere wenn ein sehr feines, stark zu Agglomeration neigendes Gut gesiebt werden soll, wird die Nasssiebung vorgezogen. Auch wenn der Siebanalyse eine Sedimentationsanalyse folgen soll, ist die Nass-Siebung vorteilhaft. Durch sie erhält man im Durchgang den gesamten Feinanteil, der dann für die Sedimentationsanalyse zur Verfügung steht. Nur Nass-Siebung wird das Siebgut (z. B. unter Zuhilfenahme eines Ultraschallgerätes bzw. eines Schüttlers) gut dispergiert auf die Analysensiebe aufgegeben und während des Siebvorganges durchspült.



Siebmaschine «analysette 3»

Abb. 3: Neue Nass-Siebung schwieriger Siebgüter (z. B. sehr feine Körnchen < 50 µm mit hohen Haftkräften, Kunststoff-Stäube, usw.)

Bei der «analysette-3» wird hierfür eine sehr sinnvolle Hilfsvorrichtung angeboten: Ein spezieller Siebkopf hat 3 am Umfang angeordnete Düsen, durch die die Flüssigkeit auf den Sieben gleichmäßig versprüht wird. Beim Einsatz mehrerer Siebe in einem Turm kann ein Zwischensiebring eingefügt werden. Dieser Zwischensiebring ist mit dem Nass-Siebkopf verbunden und besprüht z. B. den untersten Siebboden, wo die Gefahr der Sekundäragglomeration wegen der kleinen Maschenweite besonders gross ist. Die zwischen den einzelnen Sieben vorhandenen weichelastischen Dichtungs-



Abb. 4: «analysette-3» Nass-Siebung mit Mikro-Präzisionssieben

ringe verhindern ein Austreten der Spülflüssigkeit und Austragen von Siebgut. Da die Siebpfanne für die Nass-Siebung mit einem Auslauf versehen ist, kann die durchgehende Flüssigkeit mit dem Durchgang des Siebgutes aufgefangen werden.

2.4 Nass-Siebung mit Mikropräzisionssieben

Obwohl mit Mikropräzisionssieben auch trocken gesiebt werden kann (siebfreundliches Gut, $> 25 \mu\text{m}$ Sieböffnung), eignet sich die Mikrosiebung besonders gut zur Nass-Siebung von feinen Stäuben von $5 \mu\text{m}$ bis $100 \mu\text{m}$, wobei allerdings zur Schonung der Siebe auf Siebhilfen verzichtet werden muss.

Mikropräzisionssiebe werden fotogalvanisch hergestellt und weisen eine wesentlich höhere Genauigkeit auf als gewebte Siebe. Die Löcher sind quadratisch und nach unten konisch erweitert, um einer möglichen Verstopfung entgegenzuwirken.

Als Siebgerät eignet sich die Wurfsiebmaschine «analysette-3», die speziell für diesen Einsatzfall mit einer Schaltstellung «micro» ausgerüstet ist. Dieser begrenzt automatisch die Amplitude und verdoppelt die Frequenz der vertikalen Schwingung auf 6000 Schwingungen pro Minute. Eine Mikrosiebung mit höherer Frequenz, z. B. Ultraschall, kann zum Einsatz bei der Nass-Siebung nicht empfohlen werden, da sie zu einer Zerkleinerung des Siebgutes während des Siebvorganges führen und damit das Messergebnis wesentlich verfälschen kann.

Auch für die Nass-Siebung mit Mikropräzisionssieben stehen ein Nass-Siebkopf, Distanzringe und eine Siebpfanne mit Auslauf zur Verfügung.

Mikrosiebfolien sind trotz eines eingearbeiteten Stützgewebes empfindlich und sollten vor jeder unsachgemässen Berührung geschützt werden. Aus dem gleichen Grunde werden sie bei der Nass-Siebung in einer geschlossenen Flüssigkeitssäule eingesetzt. Dadurch werden der Flüssigkeitsdurchlauf optimiert und Oberflächenkräfte ausgeschlossen.

Zur schonenden Reinigung von Siebfolien – wie auch der von feinmaschigen gewebten Sieben – eignet sich das Ultraschall-Reinigungsbad «laborette-17», in das die Siebe waagrecht, mit dem Boden nach oben eingesetzt werden sollten. Die Ultraschallfrequenz dieses Bades ist so gewählt, dass bei Gewebesieben Beschädigungen ausgeschlossen werden können, trotzdem sollte die Reinigungszeit bei sehr feinen Gewebe-Sieben 30 min. nicht wesentlich überschreiten.

Mikrosiebe dürfen nicht direkt in das Ultraschall-Bad gebracht werden, sie sollten in einem Becherglas mit Reinigungsflüssigkeit in das Ultraschallbad gestellt werden.

2.5 Behandlung von Sieben

In den vorgenannten Anwendungsfällen ist das Sieben ein Messverfahren zur Bestimmung der Korngrößenverteilung in Haufwerken. Die Grösse der Maschine bestimmt die Trenngrenze zwischen Durchgang und Rückstand: Das Sieb ist also die eigentliche Messzelle. Es hat im Idealfall auf der gesamten Fläche Maschen gleicher Grösse und damit eine scharfe Trenngrenze für das Idealmaterial in Kugelform. Für die Praxis sind nach der Norm (DIN 4188) Abweichungen von der einheitlichen Form und Grösse der Öffnung zulässig, die durch den Herstellungsprozess bedingt unvermeidbar sind.

Die Firma Fritsch stellt durch umfangreiche Kontrollen sicher, dass Siebfehler ausgeschlossen werden. Herstellungsbedingt sind z. B. Webfehler im Siebgewebe wie Gassen (vergrösserte Abstände zwischen parallelen Drähten in Schuss und Kette), Schlingen, Falten oder Beulen, oder Verschiebungen des Gewebes, so dass Schuss und Kette nicht senkrecht zueinander stehen. Mikro-Präzisionssiebe werden ausserdem mikroskopisch kontrolliert, um Fehler auszuschliessen, die hier beim photochemischen oder galvanischen Herstellungsprozess auftreten könnten.

Im Einsatz kann eine Beschädigung des Siebes aber immer auftreten: Unsachgemässe Handhabung oder die unvermeidbare Reinigung des Siebes kann das Sieb zerstören, d. h. die im Neuzustand definierte Trenngrenze verändern. Der Reinigung muss deshalb insbesondere bei den kleinen Maschenweiten grosse Sorgfalt geschenkt werden. Grobe Siebe werden oft mit Pinsel oder Bürsten gesäubert. – Bei feinen Geweben können hängenbleibende Haare oder Borsten zu Beschädigungen führen und es empfiehlt sich daher die Reinigung ausschliesslich im Ultraschallbad «laborette-17» vorzunehmen. Bei der anschliessenden Trocknung im Trockenschrank sollte eine Temperatur von 110°C nicht überschritten werden.

Siebbeschädigungen treten bisweilen auch beim Auseinandernehmen von Siebsätzen und beim losen Stapeln auf. Die Firma Fritsch empfiehlt daher, die Siebe einzeln in passenden Fächern aufzubewahren. Dies erleichtert ausserdem die Kontrolle und das Auffinden von Sieben beim Zusammenstellen von Siebeinsätzen.

3. Sedimentation

Die Korngrössenanalyse durch Beobachtung eines in einer Flüssigkeit absinkenden Kornes ist an sich ein sehr altes Verfahren, seitdem der mathematische Zusammenhang zwischen Korngrösse, spezifischer Dichte von Flüssigkeit und Korn, Viskosität und Sinkgeschwindigkeit erfasst wurde (Stocke'sches Gesetz). Im einfachsten Fall kann durch eine in Bodennähe im Messgefäss angebrachte Waagschale die sedimentierende Probe in ihrer Masse durch Wägung bestimmt werden:

Die zeitliche Zunahme der Masse auf der Schale gibt Auskunft über die Korngrößenverteilung. Diese als Sedimentationswaage bekannten Geräte erweisen sich im modernen Labor dann als unpraktisch, wenn Korngrößen unter 100 Mikron bis zu 1 Mikron herab gemessen werden sollen, denn die Messzeit wird zu lang.



Abb. 5: «analysette-20»

Scanning Foto-Sedimentograf zur automatischen Korngrössenanalyse im Bereich von 2 bis $100 \mu\text{m}$ in Suspension.

Das Verfahren der Sedimentationsanalyse kann mit Hilfe einer optischen Messeinrichtung wesentlich vereinfacht werden. Dazu wird ein gebündelter Lichtstrahl waagrecht durch den unteren Bereich eines Messgefässes hindurch auf eine Photozelle gelenkt. Die Absorption des Lichtes durch sedimentierendes Korn wird mit der Zeit kleiner, je mehr Teilchen die Messebene passiert haben. Die zeitliche Zunahme des Photostromes ist dann ein Mass für die Korngrösse. Aber auch bei diesem Verfahren ist der zeitliche Aufwand erheblich, wenn kleine Teile zu untersuchen sind.

Einen ganz wesentlichen Fortschritt auf dem Weg der Messzeitverkürzung bietet der Scanning-Foto-Sedimentograf «analysette-20»: Hier wird unter Beibehaltung des Vorteils des Absorptionsverfahrens die Messzeit durch eine kontinuierliche Bewegung des Lichtstrahles entgegen der Fallrichtung erheblich verkürzt und langsam sinkendes Korn im oberen Teil der Messküvette erfasst. Die Auswertung des Messergebnisses, d. h. der Aufschrieb einer Kornverteilungskurve erfolgt anschliessend automatisch mit Hilfe eines eingebauten Rechners, so dass auch Messreihen in kurzer Zeit durchführbar sind.

3.1 Scanning-Foto-Sedimentograf «analysette-20»

3.1.1 Vorbereitung der Messung

Für jede Sedimentationsanalyse gilt, dass sie gut vorbereitet werden muss. Da letztlich Sinkgeschwindigkeiten gemessen werden, kann nur Material gleicher spezifischer Dichte untersucht werden, die ausserdem bekannt sein – also notfalls ermittelt werden muss. Dann muss für den zu analysierenden Feststoff eine geeignete

Flüssigkeit kleinerer Dichte ausgewählt werden, in der dieser sich nicht löst, quillt, ausflockt oder auf eine andere Art seine Korngrößencharakteristik verändert. Die Firma Fritsch bietet als Serviceleistung Tabellen an, aus denen für viele Feststoffe geeignete Flüssigkeiten und der physikalische Kennwerte wie Dichte und Viskosität zu entnehmen sind (s. a. DIN 66111). In der ausgewählten Flüssigkeit wird die Probe gut dispergiert. Falls erforderlich, kann dazu der Ultraschall-Desintegrator «laborette-19» oder das Ultraschall-Reinigungsbad «laborette-17» benutzt werden.

3.1.2 Durchführung der Messung

Bevor die eigentliche Messung im Gerät beginnt, wird die «analysette-20» eingestellt. Die materialspezifischen Daten Dichte, Viskosität und eventuelle Vorlaufzeit werden über eine Tastatur eingegeben. Dann wird in einer Küvette die klare Flüssigkeit eingefüllt und der 0- bzw. 100 %-Wert des Lichtdurchganges mit den dafür vorgesehenen Drehknöpfen justiert. Dann wird von der vorbereiteten Probe in der Küvette eine Konzentration von 50–70 % optische Dichte eingestellt, diese wiederum in das Gerät eingeführt und mit dem Rührer die gesamte Probe nochmals dispergiert. Mit der Eingabe des Startbefehls läuft die Messung automatisch ab und man erhält eine auf doppelt logarithmischen Körnungsnetz gezeichnete Korngrößenverteilung in Rückstands- bzw. Durchgangsprozentanteilen.

3.1.3 Vorteile des Scanning-Foto-Sedimentografen «analysette-20»

In diesem Gerät wird ganz bewusst eine in ihren Abmessungen relativ grosse Küvette eingesetzt, weil dadurch Störungen des Sedimentationsverlaufes durch Gefässwand und -boden vermieden werden. Ebenso positiv wirkt sich die geringe Feststoffkonzentration auf die Genauigkeit des Messergebnisses aus: Ein hoher Anteil sinkenden Kornes würde eine volumengeleiche Aufwärtsströmung der Flüssigkeit verursachen, die kleinste Teile mitreissen könnte.

Das zur Messung benötigte Licht wird dem isolierten Messraum durch einen Lichtleiter zugeführt. Dadurch wird sichergestellt, dass der Infrarotanteil ausgefiltert wird und nicht etwa Konvektionsströmungen verursacht.

Da die Einstellung des Gerätes und die

Dateneingabe einer logischen Folge entsprechen und an jeder Stelle der Eingabedaten vor der Speicherung im Rechner angezeigt werden, ist die Bedienung denkbar einfach und ermöglicht sehr kurze Messzeiten. So kann z. B. in einer Messzeit von 12 Minuten die Kornverteilung von Gips in Alkohol zwischen 70 und 3 Mikron ermittelt werden.

3.1.4 Anwendungsgrenze des Foto-Sedimentografen «analysette-20»

Die Anwendungsgrenze der fotometrischen Messung ist physikalisch durch die Extinktionskoeffizienten gegeben, die bei Korngrößen < 2 Mikron so grosse Werte annehmen können, dass die Absorption des Lichtstrahles keine eindeutigen Messwerte zulässt. Die «analysette-20» hat zwar eine spezielle Gestaltung der Optik mit korrigierendem Einfluss, die eine Vergleichsmessung von Proben mit hohem Kornanteil < 2 Mikron noch zulässt, trotzdem sollte bei Absolutmessungen in diesem Bereich die Sedimentation im Zentrifugalfeld bevorzugt werden.

3.2 Sedimentation im Zentrifugalfeld

Bei Korngrößenanalysen mit Korngrößen im Bereich < 5 Mikron ist die in der normalen Sedimentation wirksame Schwerkraft sehr klein. Damit sind Analysen nach diesem Verfahren langwierig und ergeben oft nicht genügend genaue Ergebnisse.

3.2.1 Pipetten-Zentrifuge «analysette-21» Teilchengrößen im Zentrifugalfeld können mit der «analysette-21» gemessen werden. Im Prinzip wird an die Stelle der Küvette eine rotierende Messtrommel gesetzt und dann werden nach dem Andreasen-Verfahren im Schwerfeld Proben gleichen Volumens zur Konzentrationsbestimmung aus der Zentrifuge gezogen.

Die Messebene wird durch 6 gleichlange in der Messtrommel mitlaufende Kanülen bestimmt. Auf diesem Radius werden zu bestimmten Zeiten Proben entnommen. Ihr Feststoffanteil gibt nach mathematischer Auswertung eine Verteilung über die Korngrößenanteile der gesamten Probe. Da das in der Zentrifuge verbleibende Probenvolumen bei jeder Ziehung abnimmt, verringert sich der Abstand zwischen der Oberfläche der Probenflüssigkeit und der Messebene. (Dieser Effekt wurde schon beim Scanning-Foto-Sedi-



Abb. 6: Pipetten-Zentrifuge «analysette-21» zur Korngrößenanalyse im Bereich von 0,05 bis 5 μm in Suspension

mentografen «analysette-20» zur Verkürzung der eigentlichen Messzeit ausgenutzt). Damit wird die Sedimentationsdauer der kleinsten Teilchen verkürzt, ohne dass dadurch die Messgenauigkeit leidet.

3.2.2 Manuelle Auswertung

Der rechnerische Aufwand der Auswertung wird durch eine Tabelle vorausberechneter Faktoren auf ein Mindestmass reduziert. Die Tabelle kann angewendet werden, wenn die Proben im zeitlichen Verhältnis von 2:1 gezogen werden, also z. B. nach 1, 2, 4, 8, 16... Minuten. Der zeitliche Aufwand für eine derartige Auswertung liegt bei 10–15 Minuten.

3.2.3 Auswertung mit programmierbarem Rechner

Zur Auswertung bietet der Hersteller einen programmierten Rechner an, der bereits ein entsprechendes Anwendungsprogramm gespeichert hat.

Die einzelnen Stoffdaten wie Dichte von Feststoff und Flüssigkeit und Viskosität werden vom Rechner abgefragt und nach der Eingabe angezeigt. Unter Zuhilfenahme des Rechners können auch Probenentnahmezeiten mit beliebigen Intervallen gewählt werden, was selbstverständlich die eigentliche Analyse wesentlich erleichtert. Nach Eingabe aller Werte drückt der Rechner die errechnete Korngrößenverteilung aus. **Leserdienst 9**

RÖMPPS CHEMIE-LEXIKON

8. Auflage in 6 Bänden
Band 1 und 2 erschienen.
Preis pro Band Fr. 181.85

BIOTECHNOLOGY

A Comprehensive Treatise
in 8 volumes
Band 1, Microbial Functions
1981, 550 S., 240 Abb., 106 Tab.,
7 Tafeln
Subskriptionspreis Fr. 425.–

Anfragen und Bestellungen an:

Wepf & Co. Buchhandlung

Eisengasse 5, 4001 Basel
Telefon 061 25 63 77

Laboratoriums- und Apparatechnik

Zweibereichs-Waage für vielfältigen Labor-Einsatz

Unter der Typen-Bezeichnung 1615 MP 6 stellt Sartorius als Neuheit eine ober-schalige vollelektronische Zweibereichs-Waage mit rangierbarem Feinbereich vor:



Ablesbarkeit 0,1 mg/1 mg; Wägebereich (fein/grob) 80 g/300 g. Damit hat das Modell die klassischen Wägeleistungen von Analysenwaagen, schliesst aber auch die der nächstgrößeren mg-Klasse ein. Die sich daraus ergebende Universalität sichert der Waage vielfältige Einsatzmöglichkeiten. Darüber hinaus verfügt sie über einen in dieser Klasse bisher einmaligen Anwendungsvorteil, der sich aus der Art ergibt, wie die beiden Wägebereiche miteinander korrespondieren. Das lässt sich am besten mit einem Fallbeispiel verdeutlichen:

Es soll ein 500 ml-Erlenmeierkolben (ca. 190 g) verwendet werden, in den ggf. schon eine Komponente von einigen Millilitern eingegeben ist. Nun wird eine weitere Komponente – die aber genau aufs Zehntel Milligramm – von 5 g gebraucht. Anschliessend soll noch mit einem Lösungsmittel grob auf 500 ml aufgefüllt werden. Dazu stellt man das Gefäss einfach auf die Waagschale des neuen Modells 1615 MP 6, drückt die Bereichstaste (zugleich Tarafunktion). In der Anzeige erscheint dann 0,0000 g, und man hat bei 0,1 mg Genauigkeit bis zu 80 g für die weitere Komponente zur Verfügung.

Dieser Fall verdeutlicht die Besonderheit der Zweibereichs-Waage von Sartorius: Der Feinbereich mit 80 g – bei 0,1 mg Ablesbarkeit – ist an jeder Stelle des 300-g-Grobbereiches anwählbar und, falls erfor-

derlich, auch bei Rückwaagen zugänglich. Denn dieses neuartige Waagen-Modell speichert den Zustand, der bei der Erstwägung galt.

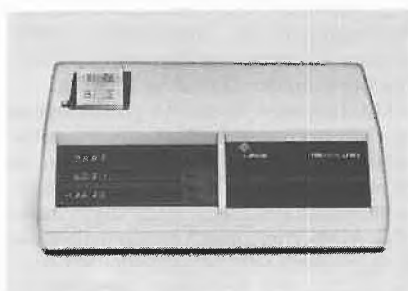
Leserdienst 10

Neues Farbmessgerät mit mikroprozessorgesteuerter Auswertung

Die Produktgruppe «Oberflächenmesstechnik» der Dr. Bruno Lange GmbH bringt ein neuentwickeltes Farbmessgerät auf den Markt, das den neuesten Erkenntnissen der Farbmetrik entspricht und dem Anwender höchsten Bedienungskomfort bietet.

Das neue Tricolor LFM 3 besteht aus zwei Bausteinen, und zwar aus dem eigentlichen Farbmesskopf LFM 3 und dem mikroprozessorgesteuerten Datengerät mit integriertem Drucker.

Der Farbmesskopf enthält eine Lichtquelle (Normlichtart C oder D 65 mittels Konversionsfilter wählbar), welche die zu messende Probe unter einem Winkel von $2 \times 45^\circ$ beleuchtet. Das diffus zurückgestrahlte Licht wird durch die drei Normspektralfilter X, Y und Z von drei Fotoempfängern erfasst. Die analogen Signale werden noch im Messkopf vorverstärkt, um für die Übertragung zum Datengerät einen störsicheren Pegel zu erreichen. Die im Messkopf enthaltenen elektronischen und optischen Bausteine werden durch eine extrem genaue Temperaturregelung temperiert.



Das Anzeigergerät mit einer übersichtlichen Folientastatur enthält ausser drei LED-Anzeigen und vier Codierschaltern (verdeckt) einen Mikroprozessor, der die Messwertverarbeitung durchführt, und einen alphanumerischen Matrix-Drucker für metallisiertes Papier.

Die Bedienungsfolge ergibt sich durch nur drei Operationstasten auf der Folientastatur: CAL, MESS und REF. Angezeigt werden alle zur Zeit gebräuchlichen Farbmesszahlen:

X, Y, Z

x, y, Y

L*, a*, b*

ΔL^* , Δa^* , Δb^*

ΔE^* , ΔH^* , ΔC^*

Yellowness-Index

Whiteness-Index

Weissgrad nach Berger

Die Berechnungen können wahlweise für die verwendeten Normlichtarten C oder D 65 und für die 2° - und die 10° -Beobachtung erfolgen. Der Ausdruck des Druckers kann als Protokoll oder Beleg verwendet werden.

Das Farbmessgerät LFM 3 fusst vor allem auf folgenden Normen: DIN 5033, DIN 6174 (CIE-Lab von 1976) und ASTM D 2244. Das Gerät besticht durch sein Äusseres, vor allem aber macht es die Farbmessung einfacher und exakter. Das Tricolor LFM 3 wird aufgrund seiner Konzeption der Farbmessung neue Anwendungsgebiete erschliessen, denn die Farbmessung trägt sehr wesentlich zu einer objektiven Oberflächen-Beurteilung bei.

Leserdienst 11

Eine verbesserte ionenselektive Elektrode zur Chloridbestimmung

Die Festkörpermembran besteht aus einer verbesserten Zusammensetzung. Sie erlaubt die Verwendung starker Oxydationsmittel zur Eliminierung der bekannten Interferenzen von Jodid, Bromid und Sulfid.

Die neue Chlorid-Elektrode kann nun in schwierigen Medien wie Schmieröle, proteinhaltige Substanzen (z. B. Nahrungsmittel) und Abwasserproben benützt werden.

Die Elektrode kann zur direkten Konzentrationsbestimmung mit einem Ionenmeter oder als Indikatorelektrode für Titrations eingesetzt werden. Die Nachweisgrenze liegt bei 1 ppm Chlorid.

Die Arbeitsvorschriften werden an Interessenten kostenlos abgegeben.

Leserdienst 12

Spektralfotometrische Multi-komponenten-Analyse mit dem Kontron «MCA-System»

Voraussetzung für eine exakte Bestimmung mit der Multikomponenten-Analyse-Methode ist ein Messsystem von höchster Präzision und Langzeitstabilität. Durch seine Eigenschaften bietet das Uvikon-Spektralfotometer die physikalischen Voraussetzungen dazu: hervorragende Wellenlängen-Reproduzierbarkeit, absolute Linearität des Messsystems, ausgezeichnete Messwert-Reproduzierbarkeit. Auch durch die Möglichkeit der totalen externen Steuerung und Kontrolle über eine serielle RS 232C-Schnittstelle, bietet



sich das Uvikon-Spektralfotometer für eine «On-Line»-Datenverarbeitung geradezu an.

Die Zentrale des «MCA-Systems» bildet das ebenfalls von der Firma Kontron hergestellte Computer-System PSI 80. Dieser hochintegrierte Computer mit vollständiger Zentraleinheit, basierend auf dem Zilog Z-80A Mikroprozessor besitzt einen voll grafikfähigen Bildprozessor und ist mit einem besonderen flimmerarmen, grünen Sichtschirm ausgerüstet. Interfaces für Printer/Plotter oder Drucker sind vorhanden. **Leserdienst 22**

Omnicon 5000 – ein preiswertes, nach geometrischen Parametern arbeitendes Bildanalysensystem

Die Nachfrage nach einem preiswerten, jedoch nach geometrischen Parametern vielseitigem System führte zur jüngsten Entwicklung in der Reihe der Omnicon-Bildanalysengeräte.

Mit hohem Bedienungskomfort bietet das Omnicon 5000 18 teilchenspezifische Parameter praktisch auf Knopfdruck. Neben allen elementaren Grössen (Fläche, Längen, Koordinaten) stehen auch Formfaktoren wie Streckungsverhältnis oder Kreisähnlichkeit zur Verfügung. Mit dieser Vielfalt lassen sich komplexe Auswertungen mit eventuell erforderlichen Auswahlkriterien auf einfache Weise definie-



ren. Dem vollautomatisierten Messablauf dient ein steuerbarer Probenstisch, der an alle handelsüblichen Mikroskope angeschlossen werden kann. Die Ergebnisse, in Form von Tabellen, Statistikblöcken oder Histogrammdarstellungen, werden wahlweise am Monitor angezeigt oder ausgedruckt. Für Routineanwendungen steht ein Programmspeicher zur Verfügung, aus dem häufig benötigte Messprozeduren jederzeit abgerufen werden können.

Die Bedienung des Omnicon 5000 erfolgt über ein Spezial-Tastenfeld mit Steuerelementen für Kameraempfindlichkeit, Shading Corrector, Schwellwerte, Auswahl der Messparameter und Ergebnisausgabe. Eine leicht verständliche, auf eventuelle Fehler hinweisende Anleitung erhält der Benutzer vom Bildschirm aus. Weitergehende Dialoge oder Programmierung des systemintegrierten Minicomputers sind nicht erforderlich, da die vollständige Software auf RAMs bzw. EPROMs geschrieben wurde.

Anwendungsmöglichkeiten für das Omnicon 5000 finden sich in Metallographie, Chemie, Biologie, Medizin oder Pharmazie. Sie ergeben sich in Forschung und Qualitätskontrolle immer dann, wenn Teilchen gezählt und nach Grösse oder Form klassiert werden sollen. **Leserdienst 23**

Chemie-Wirtschaft

Erklärung der Hoechst AG zu einer Vereinbarung über Roussel Uclaf S. A., Paris

Die Verhandlungen mit der französischen Regierung haben jetzt zu einer Grundsatzvereinbarung geführt. Sie berücksichtigt einerseits die Interessen Frankreichs, die Kapitalverhältnisse durch eine Staatsbeteiligung neu zu ordnen; andererseits kommt sie dem Wunsch von Hoechst entgegen, die weltweite Zusammenarbeit der beiden Unternehmen durch Aufrechterhaltung des Konzernverbundes abzusichern.

Hoechst ist bereit, seine derzeitige Beteiligung von 57,9% zu vermindern, behält aber die Mehrheit an Roussel Uclaf.

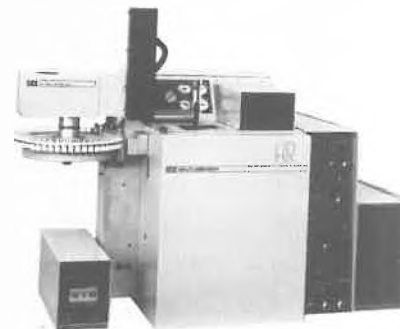
Der französische Staat wird sich am Kapital der Gesellschaft beteiligen. Die Börsennotierung des Unternehmens bleibt im übrigen bestehen.

Die mit dem französischen Staat getroffene Vereinbarung stellt sicher, dass Roussel Uclaf auch weiterhin nach den Grundsätzen eines privatwirtschaftlichen Unternehmens mit weltweiten Interessen geführt wird. Die für Roussel Uclaf und Hoechst gleichermassen fruchtbare Zusammenarbeit in der Forschung, der Produktion und im Vertrieb soll fortgesetzt und vertieft werden.

Im sozialpolitischen Bereich wird sich Roussel Uclaf an verstaatlichten französischen Industrieunternehmen orientieren

DANI – Generalvertretung für HR-GC bei P. Bucher

DANI, die insbesondere auf dem Sektor High Resolution Gaschromatographie sehr erfolgreiche italienische Firma hat die Firma Paul Bucher in Basel als neue Generalvertretung für die Schweiz bestimmt.



DANI's Hochleistungs-Kappillar-GC-Geräte verwenden die neue PTV- (programmed temperature vaporizer) Injektionstechnik, die auch die automatische Probenaufgabe ermöglichen. Wesentlich bei der Serie 3800 HR/PTV ist auch die Möglichkeit zur Mehrfachdetektion (FID, ECD, FPD, PID), sowie das Modell 3841 Autosampler. Detaillierte Unterlagen sind erhältlich. **Leserdienst 24**

und darüber hinaus europäische und insbesondere deutsche Erfahrungen berücksichtigen.

Die Neuordnung der Kapitalverhältnisse wird von einer neuen Zusammensetzung des Aufsichtsrates begleitet. Seine Mitglieder werden zur Hälfte vom französischen Staat, darunter der Aufsichtsratsvorsitzende, und zur Hälfte von Hoechst vorgeschlagen. Die Unternehmensstrategie soll gemeinsam bestimmt werden.

Neben diesen Vereinbarungen über Roussel Uclaf streben der französische Staat und Hoechst eine Erweiterung der Zusammenarbeit an. Daraus können sich neue Projekte für die gesamten Chemieaktivitäten von Hoechst in Frankreich ergeben und verbunden damit eine weitere Staatsbeteiligung.

Der Abschluss dieser Vereinbarungen hat Hoechst darin bestärkt, die seit Jahren verfolgte Politik enger Geschäftsbeziehungen mit Frankreich aufrechtzuerhalten und durch weitere Investitionen fortzusetzen.

Umsatz und Produktion der schweizerischen chemischen Industrie im Jahre 1981

Umsatz 1981: + 10,6% gegenüber dem Vorjahr

Zürich (IC). – Der Umsatzindex der chemischen Industrie der Schweiz hat 1981 einen durchschnittlichen Indexstand von

137,5 Punkten erreicht (Basis: Durchschnitt 1975 = 100), was einer Zunahme von 10,6% gegenüber dem Vorjahreswert (124,3 Punkte) entspricht. 1980 hatte die Steigerung nur 3,9% betragen.

Die von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) vierteljährlich errechneten Indexwerte zeigen, dass die von der Schweizer Chemie erzielten Umsätze im 1. Quartal 1981 einen Stand von 146,0 Punkten (+ 4,7%) gegenüber dem entsprechenden Vorjahresquartal erreichten. Im 2. Quartal fiel der Index auf 139,5 Punkte zurück (+ 9,9% gegenüber dem Vorjahr), während er im 3. und 4. Quartal 1981 133,6 bzw. 130,7 Punkte betrug.

Im Laufe des Jahres 1981 konnte eine Umsatzzunahme erzielt werden, welche höher als die allgemeine Inflation ist. Unter Berücksichtigung der Produktionszu-

nahme stagnierten die Preise bei einer realen Betrachtung.

Produktion 1981: + 4,2% gegenüber 1980
Zürich (IC). – Der von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) berechnete Produktionsindex erreichte 1981 einen durchschnittlichen Stand von 238,0 Punkten (Basis: 1965 = 100), was einer Zunahme von 4,2% gegenüber dem Vorjahr entspricht. Diese Zuwachsrate liegt wesentlich über der letztjährigen von 1,7%.

Vergleicht man die Produktionsleistung der Schweizer Chemie im Jahre 1981 mit den jeweiligen Vorjahresquartalen, so ergab sich ein Rückgang von 7,0% im 1. Quartal 1981. Im 2. Quartal zeigte der Index eine Erhöhung von 4,1% an, während er im 3. Quartal um 9,7% und im 4. Quartal 1981 gar um 11,5% anstieg.

Im Vergleich zum 4. Quartal 1980 hat die Produktion der Sparten Anorganika/Organika, Riech- und Aromastoffe, Pharmazeutika und Sprengstoffe erheblich zugenommen. Für die Anorganika/Organika ist allerdings zu bemerken, dass das Vergleichsquartal 1980 einen stärkeren Produktionsrückgang aufwies und somit das positive Ergebnis z.T. statistisch bedingt ist. Einen Produktionszuwachs verzeichnen ebenfalls die Applikationsmittel, Farbstoffe, Seifen und Waschmittel, Kunststoffe und in geringem Masse die Schädlingsbekämpfungsmittel. Allerdings konnten bei den Farbstoffen und Applikationsmitteln die im 4. Quartal 1980 erlittenen Produktionseinbußen nicht voll kompensiert werden. Die Produktion der Lacke und Farben ist gegenüber dem entsprechenden Vorjahresquartal unverändert geblieben.

Tabelle 1: Umsatz- und Produktionsindex der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Jahr		Umsatzindex (Basis: Durchschnitt 1975 = 100)	Veränderung gegenüber Vorjahresquartal in %	Veränderung gegen- über Vorquartal bzw. Vorjahr in %	Produktions- index (Basis: 1965 = 100)	Veränderung gegenüber Vorjahresquartal in %	Veränderung gegen- über Vorquartal bzw. Vorjahr in %
1976	1. Quartal	116,5	+ 5,1	+ 16,6	205,4	+ 16,4	+ 12,0
	2. Quartal	114,8	+ 13,7	– 1,4	206,2	+ 20,0	+ 0,4
	3. Quartal	104,8	+ 18,6	– 8,8	210,8	+ 29,7	+ 2,3
	4. Quartal	108,2	+ 8,4	+ 3,3	213,3	+ 16,3	+ 1,2
1976	Total	111,1		+ 11,1	208,9		+ 20,3
1977	1. Quartal	125,8	+ 8,0	+ 16,2	197,4	– 3,9	– 7,5
	2. Quartal	122,2	+ 6,4	– 2,8	215,8	+ 4,6	+ 9,3
	3. Quartal	108,5	+ 3,5	– 11,2	210,7	± 0,0	– 2,3
	4. Quartal	102,8	– 5,0	– 5,2	207,4	– 2,8	– 1,6
1977	Total	114,8		+ 3,4	207,8		– 0,5
1978	1. Quartal	129,2	+ 2,7	+ 25,6	219,3	+ 11,1	+ 5,8
	2. Quartal	119,5	– 2,2	– 7,5	231,6	+ 7,3	+ 5,6
	3. Quartal	109,9	+ 1,3	– 8,1	202,4	– 4,0	– 12,6
	4. Quartal	107,5	+ 4,5	– 2,1	210,1	+ 1,3	+ 3,8
1978	Total	116,5		+ 1,5	215,9		+ 3,9
1979	1. Quartal	127,0	– 1,7	+ 18,2	224,7	+ 2,5	+ 7,0
	2. Quartal	124,8	+ 4,4	– 1,8	221,3	– 4,4	– 1,5
	3. Quartal	114,1	+ 3,8	– 8,6	225,3	+ 11,3	+ 1,8
	4. Quartal	112,6	+ 4,8	– 1,3	227,0	+ 8,0	+ 0,8
1979	Total	119,6		+ 2,7	224,6		+ 4,0
1980	1. Quartal	139,4	+ 9,7	+ 23,8	249,2	+ 10,9	+ 9,8
	2. Quartal	126,9	+ 1,7	– 9,0	232,5	+ 5,1	– 6,7
	3. Quartal	115,0	+ 0,8	– 9,4	212,7	– 5,6	– 8,5
	4. Quartal	116,0	+ 3,0	+ 0,9	219,5	– 3,3	+ 3,2
1980	Total	124,3		+ 3,9	228,5		+ 1,7
1981	1. Quartal	146,0	+ 4,7	+ 25,9	231,8	– 7,0	+ 5,6
	2. Quartal	139,5	+ 9,9	– 4,4	242,0	+ 4,1	+ 4,4
	3. Quartal	133,6	+ 16,2	– 4,2	233,3	+ 9,7	– 3,6
	4. Quartal	130,7	+ 12,7	– 2,2	244,8	+ 11,5	+ 4,9
1981	Total	137,5		+ 10,6	238,0		+ 4,2

Forschung, Wissenschaft

Essay

Toxikologische Prüfung – Mythen und Fakten *

Robert Hess**

Universität Basel und Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

Abstract

Toxicology provides the basic mechanism to evaluate the health hazards of chemicals to which man is exposed purposely or unknowingly to significant levels. Implicit is the role of toxicology in defining the limits and conditions of the safe use of chemical products. It is assumed that reliable experimental procedures are available to arrive at a definition of the probable risk and its magnitude. The evaluative and predictive process always relates to the biological effects observed, the nature of which may differ considerably between the various types of toxicity studies. It follows that a meaningful safety assessment necessitates the understanding of the interpretative value of the data on which it is based.

1. Einleitung

Die Bedeutung der Toxikologie hat sich in den letzten drei Jahrzehnten verändert und erweitert in dem Masse, wie dieses Fachgebiet in den Blickpunkt des allgemeinen Interesses gerückt ist. Die Aufgabe besteht nicht allein in der Untersuchung der schädlichen Wirkung, der «Toxizität», von chemischen Substanzen auf Lebewesen, sondern zusätzlich wird das Ziel verfolgt, die Bedingungen und Grenzen der Schadstoffwirkungen zu erkennen, um eine Risikoabschätzung vorzunehmen. Die Frage nach der Menge eines Stoffes, die als unbedenklich gelten kann, beinhaltet somit die Voraussage der wahrscheinlich zu erwartenden qualitativen und quantitativen Folgen der Einwirkungen dieser Substanz unter den praktischen Bedingungen ihrer Anwendung. Nicht nur das sichtbare «Vergiftungsbild» steht dabei im Vordergrund, sondern in zunehmendem Masse wird nach der Verträglichkeit von langfristig einwirkenden, relativ geringen Mengen von Fremdstoffen gefragt, nach möglicherweise erst spät auftretenden und schwer erkennbaren Schädigungen der Gesundheit des betroffenen Individuums oder seiner Nachkommenschaft.

* Vortrag gehalten am 10. Dezember 1981 vor der Basler Chemischen Gesellschaft

** Prof. R. Hess, Zentrale Funktion Gesundheits- und Umweltschutz, Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

2. Die Beurteilung toxischer Wirkungen

Eine naive Art der Apperzeption toxischer Wirkungen besteht einerseits in der Annahme, dass es genügt, eine Serie von etablierten Testverfahren anzuwenden, um die Risikobeurteilung schlüssig durchführen zu können. Diese Vorstellung kommt der Bequemlichkeit entgegen und hat, da sie administrativ leicht zu handhaben ist, ihren Niederschlag in zahlreichen behördlichen Auflagen gefunden. Andererseits hat die moderne analytische Technologie dem weiteren Mythos Vorschub geleistet, komplexe Wirkungsspektren liessen sich anhand einfacher Modellvorstellungen, z. B. der makromolekularen Bindung elektrophiler Metabolite, zwanglos erklären. Weitere Hoffnungen gehen in die Voraussage von Konstitutions-Wirkungsbeziehungen mittels moderner mathematischer Korrelationsverfahren. Eine Arbeitsgruppe der IUPAC für «Quantitative Structure – Activity Relationship» (QSAR) hat sich speziell mit toxikologischen Daten beschäftigt. Sie kommt zum Schluss, dass die hochkomplexen Interaktionen, die im biologischen System möglich sind, es verbieten, selbst einen «einfachen» LD₅₀-Wert vorauszusagen. Mathematische Modelle können Tierversuche nicht ersetzen, und es wird eindringlich davor gewarnt, sich auf Korrelationen zu verlassen [1].

Die klassischen Verfahren des akuten, subchronischen und chronischen Tierversuchs, zumeist an kleinen Laboratoriumsnagern, werden bei der Untersuchung von Medikamenten, Arbeitsstoffen und Nahrungsmittelzusätzen gleichartig angewendet. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse vermögen in der Regel Vorhersagen über die mögliche Gefährdung des Menschen zu machen. Was bei der Beurteilung der Resultate im einzelnen jedoch oft zu wenig in Rechnung gestellt wird, sind die Grenzen der Interpretationsmöglichkeiten und der prädiktiven Aussage des Tierexperimentes.

Die meisten chemischen Substanzen, seien es Naturstoffe, synthetische Produkte, Lösungsmittel oder Gase, können, als biologisch aktive Prinzipien, als Schadstoffe in Erscheinung treten. Ob dies geschieht, hängt ganz wesentlich von den Bedingungen der Exposition ab und

vom Ausmass der Bioverfügbarkeit in den Körperflüssigkeiten, Organen und Geweben des betroffenen Organismus. Die für den Menschen relevante Exposition lässt sich im Tierversuch einigermaßen simulieren; die Bio-transformation bzw. die Toxikokinetik hingegen kann erhebliche Speziesunterschiede aufweisen. Steroidfreie Antiphlogistica beispielsweise können, als wesentliche Nebenwirkung, zu gastrointestinalen Ulzerationen führen. Diese Art von Toxizität tritt in übersteigertem Ausmass bei Tierarten auf, die, im Gegensatz zum Menschen, der die renale Exkretion bevorzugt, aktive Wirksubstanz oder Metabolite vorrangig mit der Galle ausscheiden [2].

Das in der Toxikologie grundlegende Experiment ist dazu bestimmt, einen unschädlichen von einem schädlichen Dosisbereich zu unterscheiden und innerhalb dieser Toxizitätsgrenzen die Art der schädigenden Wirkung darzulegen. Die mit ansteigender Dosis sich einstellende toxische Wirkung ist jedoch ein statistisches Phänomen und keine fixe Grösse. Die dem System inhärente Variabilität verlangt die Anwendung eines mathematischen Probabilitätsmodells mit Angabe der Vertrauensgrenzen [3]. Auf diesem Algorithmus beruht die für den klassifizierenden Vergleich der relativen Giftigkeit von Industriechemikalien gebräuchliche Bestimmung der akuten Toxizität mit der Angabe der Letaldosis als LD_{50} oder LC_{50} . Die Bedeutung der akuten Toxizitätsprüfung wird heute von verschiedener Seite relativiert [4]. Man sollte sich jedoch vor Augen halten, dass der Umfang des Versuches einerseits vom gewählten Endpunkt abhängt (der verschiedene toxische Wirkungen und nicht notwendigerweise nur die Mortalität betrifft) und andererseits davon, mit welcher Genauigkeit das Resultat statistisch gesichert sein soll. Auf die akute Prüfung als orientierende und vergleichende Massnahme oder als «hazard-test» kann jedenfalls nicht verzichtet werden [5].

Die weitere Bedeutung gewinnt die akute Toxizität als Basis für den Nachweis einer additiven oder kumulativen Wirkung bei wiederholter Gabe einer Substanz im subchronischen Versuch. In traditioneller Weise wird in dieser Versuchsanordnung die Frage nach der ineffektiven, der minimaleffektiven und der toxischen Dosis gestellt. Die generelle Schwierigkeit mit diesem Drei-Stufenmodell besteht in der Unmöglichkeit mit Datengruppen aus lediglich 3 Dosisstufen eine obere ineffektive Grenz-dosis abzusichern. Deshalb haftet dem «no effect level», dem u.a. bei der Festlegung der duldbaren Höchstmengen von Lebensmittelzusätzen [6] oder von gesundheitsschädlichen Arbeitsstoffen eine durchaus dezisive Bedeutung zukommt, mitunter eine Zufälligkeit an, die im wesentlichen eine Funktion der Variabilität der zum Vergleich herangezogenen Kontrolle darstellt. Die statistische Unzulänglichkeit des Modells wird in der Regel mit einem arbiträren Sicherheitsfaktor überbrückt. Dieses Verfahren ist beschränkt auf systemische, nicht-stochastische Wirkungen, die als toxikodynamische Effekte erfassbar sind und für die eine Schwellendosis postuliert werden kann.

3. Spezifische Toxizität

Eine eingehendere Betrachtungsweise bezüglich der Humanrelevanz kommt Schadstoffwirkungen zu, die eine Organ-bezogene Toxizität aufweisen, Immunmechanismen betreffen, oder die phasenspezifisch ablaufen. Auf das Schädigungsmuster von spezifischen Neuropathien, z. B. nach Einwirkung von Tri-o-Kresylphosphat, *n*-Hexan oder Hexachlorophen, kann aus dem Tierversuch verlässlich gefolgert werden [7].

Ein Beispiel im zweiten Fall stellt die Prüfung auf Kontaktallergenität an der Meerschweinchenhaut dar. Durch Optimierung der verzögerten Immunantwort mit Hilfe der Adjuvansmethode gelingt es selbst sogenannte schwache Allergene im Rahmen einer dermalen Prüfung schlüssig nachzuweisen. Der Optimierungstest [8] erfasst Allergene, die in der Klinik in einer Häufigkeit von ca. 1% zu Krankheitserscheinungen führen. Der prädiktive Wert des Tierversuches ist in diesem Fall höher zu veranschlagen als die übliche klinische Reihenuntersuchung [9].

Phasenspezifische Effekte finden wir in der Teratogenese. Zell-schädigende Einwirkungen über den mütterlichen Organismus auf das hochdynamische System der embryonalen Entwicklung können in die rasch ablaufenden kritischen Stadien der Organogenese eingreifen und zu Störungen der entsprechenden Organanlagen und zu Missbildungen führen. Das sprechendste Beispiel für die Existenz derartiger Zusammenhänge ist die Thalidomid-Katastrophe von 1961, die für sich in Anspruch nehmen kann, das neue Zeitalter der Toxikologie schlagartig eingeleitet zu haben. Nicht nur war damals das Auftreten eines Human-Teratogens ein gänzlich unerwartetes Ereignis, auch ist die teratogene Wirkung von Thalidomid in ihrem Mechanismus bis heute ungeklärt. Im Gegensatz zu den Nagetieren konnten beim Kaninchen mit Thalidomid nach oraler Gabe embryotoxische *und* teratogene (missbildungserzeugende) Effekte ausgelöst werden; neben dem Racemat schien nach ersten Untersuchungen das *d*-Isomere eine fruchtschädigende Wirkung zu besitzen [10]. Nach Zerlegung in die Enantiomeren erwies sich neuerdings S(-)-Thalidomid nach intraperitonealer Injektion beim Nager als embryotoxisch [11]. Andererseits weisen neue, systematische Untersuchungen mit Analogon, die sich vom Thalidomid im Phthalimid- oder 2,6-Dioxopiperidin-Teil des Moleküls unterscheiden, auf die Bedeutung des Phthalimid- oder Phthalimidin-Anteils für die Teratogenität hin [12]. Die Abhängigkeit der Wirkung von der molekularen Struktur ist somit eindeutig. Im Gegensatz zum Thalidomid selbst, das sich nach systemischer Verabreichung über das Muttertier im Keimling anzureichern scheint, erwiesen sich seine Metaboliten in der empfindlichen Spezies, dem Kaninchen, als nicht teratogen [13]. In weiterem Sinne ist die Abklärung des Mechanismus der Thalidomid-Wirkung [14], nach nahezu 20jährigen Bemühungen, über das Stadium der unbewiesenen Hypothese nicht hinausgekommen. Dem Mythos muss somit entgegengetreten

werden, eine embryopathische Wirkung liesse sich in behelfsmässigen «versuchstierfreien» Systemen simulieren. Das Beispiel von Thalidomid, dem klassischen Teratogen, zeigt deutlich, dass nur die Prüfung am intakten Versuchstier geeignet ist, die teratogene Wirkung nachzuweisen.

Der prädiktive Wert des teratologischen Tierversuchs wurde 1974 von einer Kommission der Schweizerischen Akademie der Medizinischen Wissenschaften bestätigt [15]. Um die Relevanz der experimentellen Ergebnisse für den Menschen schlüssig beurteilen zu können, sind jedoch klinisch-epidemiologische Untersuchungen notwendig; so erwies sich die im Tierversuch an den gebräuchlichen Spezies Ratte, Maus und Kaninchen mit Aminopterin gefundene teratogene Wirkung als relevant für den Menschen, diejenige von Salicylaten und Glucocorticoiden jedoch nicht.

4. Mutagene Wirkungen

Neben derartigen exogenen Einflüssen sind Veränderungen des Erbgutes für kongenitale Erkrankungen von ursächlicher Bedeutung. So finden sich Chromosomenveränderungen bei 0.5% der lebensfähigen Neugeborenen und bei mehr als 50% der spontan abortierten Schwangerschaften. Seit dem Nachweis der mutagenen Wirkung alkylierender Substanzen durch Auerbach und Robson [16], ist mit der Mutagenitätsprüfung die «genetische Toxikologie» als neues Element in die Betrachtung eingetreten. Mutationen, d. h. ereignishaft Änderungen der Erbinformationen der Gene, können an Keimzellen oder an somatischen Zellen chemisch induziert werden. Im letzteren Fall bestehen Beziehungen zur Kanzerogenese und es sind die Korrelationen Mutagenese-Kanzerogenese, die den Resultaten der Mutagenitätsprüfung eine besonderes Gewicht verleihen:

Die Mutationshypothese der Tumorentstehung (wonach kanzerogene Einflüsse imstande sind, Mutationen in wachstumsregulierenden Anteilen des Genoms auszulösen) hat heute jeden mythischen Anstrich verloren. Mutationen haben die gleichen Kennzeichen einer irreversiblen und hereditär übertragbaren Zellveränderung wie die neoplastischen Umwandlungen; an der Beziehung zwischen den beiden Phänomenen kann kein Zweifel bestehen. Dennoch muss die Prüfung auf ein mutagenes Potential von der Kanzerogenität getrennt werden.

Es stehen zum Zwecke der Mutagenitätsprüfung derzeit eine Reihe von validierten Testanordnungen zur Verfügung, die mit verschiedenen Organismen, Aktivierungssystemen und Endpunkten arbeiten, und die es erlauben, die wichtigsten Typen von Genmutationen, chromosomalen Schädigungen und numerischen Genomveränderungen auseinanderzuhalten. [17] Zum Nachweis von Genmutationen ist der bakterielle Screening-Test von Ames [18] am gebräuchlichsten, in dem speziell mutierte Stämme von *Salmonella typhi-murium* einer Substanz mit und ohne Einwirkung eines metabolisierenden Systems (Leberhomogenat) ausgesetzt und auf die Entste-

hung von Rückwärtsmutanten geprüft werden. Aus der Erfahrung heraus, dass zahlreiche erwiesenermassen karzinogene Substanzen Mutagene sein können, hat Ames sein bakterielles System als Indikator-test für DNS-Interaktion aufgefasst und als Kurzzeit-Karzinogentest propagiert. Ein Vergleich der Resultate von mikrobiellen Mutagenitätstests mit Ergebnissen aus Langzeit-Kanzerogenitätsprüfungen an Nagern zeigt nach 8 Jahren Erfahrungen mit dem Ames-Test, dass bakterielle Systeme imstande sein können, mit mehr als 80% der geprüften Kanzerogene positive Resultate zu liefern. Das Ausmass der Übereinstimmung ist jedoch entscheidend von der chemischen Substanzklasse abhängig [19].

Für ausgewählte Substanzen ist die Übereinstimmung derart, dass Meselson und Russell [20] versucht haben, aus einer Relation zwischen der zur Tumorentstehung im Langzeitversuch erforderlichen Dosis und der Konzentration, die imstande ist *Salmonella-Revertanten in vitro* zu erzeugen, ein Mass für das kanzerogene Potential abzuleiten.

Einige Kanzerogene sind dagegen nur mittels spezieller Methodik in bestimmten bakteriellen Systemen als Mutagene zu erkennen [21]. Beispiele sind aromatische Amine und polyzyklische Kohlenwasserstoffe. Weitere Kanzerogene sind in den etablierten (bakteriellen) Mutagenitätstests inaktiv. Beispiele sind: Aminotriazol, 3-wertige Arsenverbindungen, Asbest, Benzol, Beryllium, Cadmium, Blei, Nickel und Salze, Tetrachlorkohlenstoff, Diethylstilbestrol.

Andererseits gibt es Substanzen, die durchaus mutagene Eigenschaften im mikrobiellen System zeigen, jedoch nicht oder nicht schlüssig als Kanzerogene ausgewiesen sind. Als Beispiele seien genannt: Aminoacridine, bestimmte Epoxydharze, Epichlorhydrin, Dichlorvos, Hydroxylamin und Nitrit. Zur Erklärung für solche Unterschiede werden die besonderen Bedingungen der Interaktion mit bakterieller DNS angeführt oder eine effiziente Inaktivierung der Substanz im Säugerorganismus angenommen.

Es wäre sicher ein entscheidender Fehler, bei der Prüfung von Chemikalien auf mutagene und potentiell kanzerogene Eigenschaften allein auf die heute verfügbaren und bestimmte Substanzklassen bevorzugenden Prüfsysteme für Genmutationen abzustellen. Weitere Entwicklungen auf diesen Gebieten sind mit Bestimmtheit zu erwarten.

5. Prolegomena zur chemischen Kanzerogenese

Aus der vorliegenden Sachlage heraus muss man die chemische Kanzerogenese differenzierter betrachten als dies aus der Sicht eines behelfsmässigen bakteriellen Systems möglich ist. Die Kanzerogenese unterscheidet sich wesentlich von andersartigen toxischen Auswirkungen darin, dass sie auf einer Reihe von hochspezifischen Zellveränderungen beruht, die mit Latenzperioden schrittweise aufeinander folgen. Somit können der Krebsentstehung stochastische Prozesse zugrunde gelegt werden [22]. Dabei wird angenommen, dass eine Zelle

eine Vielzahl von Treffern («multi-hits») erhalten muss, um sich nach und nach («multi-stage») in eine Tumorzelle zu transformieren. Die Trefferwahrscheinlichkeit ist im einfachsten Fall proportional zur Dosis. Das Stadium der Tumorentstehung, das als Folge der Auslösung einer Mutation zu derartigen Zustandsänderungen Anlass gibt, beruht auf der Interaktion einer reaktiven Molekül-Spezies mit «kritischen» Biopolymeren, vorwiegend mit der DNS [23].

Die kovalente Bindung einer chemisch reaktiven Substanz oder von elektrophilen Metaboliten an die DNS im Organismus kann für mutagen wirkende Karzinogene in zunehmend zahlreichen Fällen angenommen werden [24]. Allerdings ist die Gesamtmenge der an die DNS gebundenen Substanz nicht notwendigerweise mit der mutagenen, bzw. kanzerogenen Wirkung korreliert. Von mehreren möglichen Reaktionsprodukten ist eventuell nur eines für die genotoxische Wirkung massgebend. Dies gilt besonders für alkylierende Substanzen. Das hauptsächliche DNS-Alkylierungsprodukt ist N-7-Methylguanin; für einen kanzerogenen Effekt ist jedoch eher O-6-Alkylguanin als wesentlich anzusehen, das DNS-Fehlkodierung zur Folge hat [25].

Es bestehen Mechanismen nicht nur für die metabolische Aktivierung vom Prokarzinogen zum «ultimaten» Karzinogen, sondern auch für die Desaktivierung, die zur Entgiftung und/oder Ausscheidung eines Schadstoffes führen. Die Reaktionsfolgen sind erst für wenige Mutagene, bzw. Kanzerogene, z. B. Benz(a)pyren und 2-Acetylaminofluoren, im Detail untersucht worden [26].

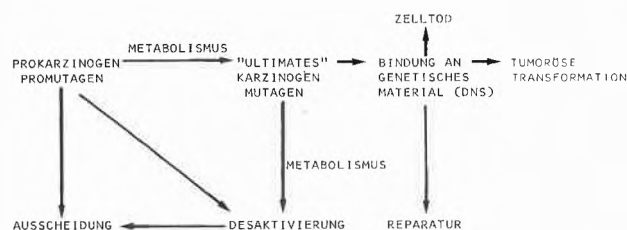


Abb. 1: Schematische Darstellung der Reaktionsfolgen bei metabolischer Aktivierung und Desaktivierung im Organismus.

Durch kompetitive Prozesse (Abb. 1) wird letztlich die steady-state Konzentration des «ultimalen» Produktes bestimmt, die dem Ausmass der elektrophilen Interaktion mit der DNS proportional ist. Dieses Ausmass braucht keineswegs in einem konstanten Verhältnis zu der verabreichten Dosis des «Promutagens» oder »Prokarzinogens» zu stehen. So können Desaktivierungsvorgänge, z. B. die Glutathion-Bindung, durch hohe Konzentrationen eines systemisch zugeführten, reaktiven Fremdstoffes überlastet werden.

Umgekehrt sind die Fremdstoff-metabolisierenden Enzyme im Sinne adaptiver Reaktionen induzierbar. Dies gilt in besonderem Masse für die an Zellmembranen gebundenen oxydierenden Systeme der Cytochrom P-450-abhängigen Monooxygenasen. Das Ausmass der Enzyminduktion ist von der induzierenden Substanz

abhängig; das hervorgerufene Enzymmuster wird hingegen durch die genetische Konstellation bestimmt [27, 28]. Ähnliches gilt für desaktivierende Systeme, wie die reduktive Epoxydhydrolase. Der Blick auf derartige, im lebenden Organismus äusserst komplexe Prozesse lässt erkennen, dass relativ simple in vitro-Systeme, wie z. B. der Ames-Test, die Situationen, die sich in vivo ergeben, nur ganz annähernd simulieren können. Mit teilweise stark karzinogenen Benz(a)anthracenen, beispielsweise, ist es auch mit mancherlei Modifikationen der aktivierenden Systeme nicht gelungen, eine gute Korrelation zwischen Mutagenität im Salmonellentest und Karzinogenität zu erhalten [29].

Von Bedeutung als bestimmende Faktoren einer genotoxischen Wirkung sind weiterhin die enzymatischen DNS-Reparaturmechanismen anzusehen. Genetische Defekte der Reparatur einer UV-induzierten DNS-Schädigung beim Erbleiden des Xeroderma pigmentosum führen zu hoher Tumoranfälligkeit [30]. Normalerweise vorkommende Aktivitäts-Unterschiede der Reparaturkapazität in den verschiedenen Geweben können die Organspezifität von Kanzerogenen teilweise erklären. So beruht die Anfälligkeit des Nervengewebes gegenüber der karzinogenen Wirkung von Nitrosoharnstoff auf dem Fehlen der in den anderen Geweben vorhandenen O-6-Alkylguanin-Exzision [31, 32].

Neben der Möglichkeit, dass gleichzeitig mit einem genotoxischen Kanzerogen einwirkende Faktoren, sogenannte Cokarzinogene, die Tumorbildung fördern können, ist die gestaffelt wirkende Tumorpromotion ein weiteres, modifizierendes Prinzip, das zunehmende Beachtung findet. Entsprechend dem von *Berenblum* vor mehr als 30 Jahren [33] ausgearbeiteten 2-Stufenmodell der Kanzerogenese lassen sich initiiierende von promovierenden Faktoren unterscheiden. Promoter sind unspezifisch wachstumsfördernde, meist mitogene Substanzen, die im Gegensatz zu initiiierenden und «kompletten» Kanzerogenen keine DNS-Interaktion zeigen und keine mutagenen Eigenschaften besitzen. Ihre Wirkung ist reversibel und streng dosis- und zeitabhängig [34]. Beispiele sind Phorbolster, freie Gallensäuren, Steroidhormone, Phenobarbital, halogenierte Kohlenwasserstoffe und andere Substanzen, die Fremdstoff-metabolisierende Enzyme induzieren. – Experimentell hat das Promotionsmodell als Kronbeispiel eines nicht-genetischen oder epigenetischen Mechanismus vor allem für die Entstehungsweise von Haut- und Lebertumoren beim Nagetier Bedeutung erlangt und wird für das Studium transformativer und proliferativer Vorgänge eingesetzt [35].

Ein epigenetischer Wirkungsmechanismus bedarf einer genügend hohen (Schwellen-)Dosis und ist mit Bezug auf eine Risikobeurteilung anders einzustufen, als ein genotoxisch wirkendes Prinzip.

6. Beurteilung kanzerogener Risiken

Aufgrund derartiger Überlegungen lassen sich die Kanzerogene ätiologisch in zwei Hauptgruppen – genotoxi-

sche und epigenetische – einteilen [36]. Mit Bezug auf die Risikoabschätzung für den Menschen hilft jedoch die Betrachtung derartiger ursächlicher Mechanismen zunächst wenig. Die gesamthafte kanzerogene Wirkung einer Substanz wird prinzipiell im Langzeitversuch am Nager nachgewiesen, dessen prädiktiver Wert insofern begründet ist, als sich (mit der gegenwärtigen Ausnahme von Asbeststaub und Arsenitrioxid) mit diesem Modell alle 18 erwiesenermassen und die 18 weiteren, wahrscheinlich human-karzinogenen Stoffe haben nachweisen lassen [37].

Der praktische Nutzen des Langzeitversuches an Nagetieren scheint demnach unbestritten [38]. Es ist deshalb erstaunlich, dass man sich über die wirkliche Relevanz des Tiermodells lange keine klaren Vorstellungen gemacht hat. Dies ist um so bedeutsamer, als in den aufwendigen, besonders in den USA durchgeführten Prüfprogrammen, je nach Stoffklasse und den angewandten Kriterien, sich immer mehr positive Ergebnisse einstellen. Es ist wohl nicht unrealistisch eine Inzidenz von nahezu 50% «kanzerogene Signale» aus derzeit laufenden Langzeitversuchen zu erwarten und anzunehmen, ihre Beurteilung erfolge unbeschrieben aufgrund der Mythologie, die vor 20 Jahren etabliert wurde. Nach diesen Vorstellungen ist die (nicht-standardisierte) Tumorzinzenz allein massgebend, die Resultate aus dem Tierversuch sind direkt auf den Menschen übertragbar, die Wirkung hoher Dosen im Tierversuch entspricht der Wirkung niedriger Dosen im praktisch relevanten Expositionsbereich, und Schwellenwerte sind abzulehnen. Sämtliche dieser Ansichten müssen nach den heutigen Kenntnissen revidiert werden.

Wie lassen sich aber die Ergebnisse der vorhandenen Untersuchungen für die realistische Abschätzung eines Krebsrisikos verwenden? Der bequemste Weg, eine Einstufung nach arbiträren Kriterien, wurde für krebserzeugende Arbeitsstoffe verschiedentlich gewählt, z. B. in der Verordnung über gefährliche Arbeitsstoffe in der BRD, die 3 Gefahrengruppen vorsieht und technische Richtkonzentrationen angibt. Ein Klassierungsschema dieser Art bietet eine erste regulative Handhabe für Stoffe, die ermittelt und in ihrer Anwendung kontrolliert werden können. In anderen Fällen, beispielsweise bei natürlich vorkommenden Mutagenen und Karzinogenen, exemplifiziert mit den aktivierten Glycosiden der Nahrung, z. B. Quercetin [39], sind derartige Einteilungsschemata nicht brauchbar. Bemühungen um eine generelle, wissenschaftlich haltbare Definition des kanzerogenen Potentials, das Unterschiede in Grössenordnungen bis zu 1:1 Million umfassen kann, war bislang kein Erfolg beschieden. Darunter fallen Vorschläge, die von der Berechnung einer einfachen Wahrscheinlichkeitsverteilung [40] reichen, bis zum «scoring» anhand einer Notengebung, hergeleitet aus einer arbiträren Kriterienliste mit entsprechender Punktzahl [41].

Es verbleibt jedoch die Möglichkeit, aufgrund der im Langzeitversuch *experimentell* bestimmten Dosis-Wirkungsbeziehungen in diejenigen Inzidenzbereiche zu

extrapolieren, die mehrere Grössenordnungen tiefer liegen und sich der experimentellen Feststellung entziehen. Dazu werden mathematische Funktionen (Inzidenz als Funktion der Dosis) herangezogen, um Punkte im niederen Dosisbereich zu simulieren [42]. Diese Art der Betrachtung scheint derzeit die beste Möglichkeit zu bieten, die experimentellen Daten einer quantitativen Risikoabschätzung zuzuführen. Das Ziel ist dabei nicht die Angabe von Toleranz-Werten, sondern die Bestimmung eines so gut wie unbedenklichen («virtually safe») Dosisbereiches, der dann in Beziehung zur aktuellen, gemessenen Exposition gesetzt werden kann. Ein zusätzliches Tumorrisiko von 10^{-6} wird von der US Food and Drug Administration als akzeptabel betrachtet.

Modelle dieser Art verzichten bewusst auf die Betrachtung eines Schwellenwertes [43]. Aufgrund der experimentell erarbeiteten Dosis-Wirkungsbeziehung und zusätzlicher Daten (genetischer oder epigenetischer Wirkungsmechanismus) ist man berechtigt, ein konservatives, stochastisches Modell (one-hit, multi-hit) oder ein statistisches Verfahren (Probit-Analyse) anzuwenden. Die Funktionen können dabei mehrere Zehnerpotenzen auseinanderliegen bei gleichartigem «fit» der experimentellen Daten. Dass derartige Berechnungen nicht nur theoretisches Interesse beanspruchen, zeigen die Beispiele von Vinylchlorid und Aflatoxin. In beiden Fällen deckt sich die mit einem Probitverfahren vorgenommene Extrapolation der tierexperimentellen Daten mit den epidemiologisch beobachteten Inzidenzen bei exponierten Menschen [44, 45].

7. Paralipomena zur Bedeutung der Toxikologie

Die chemische Kanzerogenese, die als das scheinbar bedrohlichste Phänomen die derzeitige Toxikologie weitgehend beherrscht, bedarf noch einer weitergehenden Betrachtung. Nach objektiven Kriterien entbehrt die einseitig ausgerufene Proklamation einer drohenden Krebsepidemie als Folge des Wachstums der chemischen Industrie *jeder* Grundlage. Mit Ausnahme des weitgehend auf die Rauchergewohnheit zurückzuführenden Bronchialkarzinoms ist in westlichen Ländern keine Zunahme der nach Alter und Geschlecht standardisierten Krebsinzidenz während der letzten Dezennien festzustellen [46].

Über den wahren Anteil von Industriechemikalien an der Entstehung menschlicher Tumoren bestehen verschiedene Mutmassungen. Gegenüber anderen Ursachen, einschliesslich der kanzerogenen Naturstoffe und Nahrungsbestandteile, dürfte der Anteil von Industrieprodukten, mit der früheren Ausnahme einzelner hoch-exponierter Gruppen, verschwindend klein sein. Als Erfolg des grossangelegten Erkennungsdienstes auf den Gebieten der Analytik, der Toxikologie und Epidemiologie sowie mit der Einführung geeigneter Präventivmassnahmen, dürfte der auch geringe Anteil sich noch weiter vermindern.

Zum Schluss bleibt die Feststellung, dass sich die Toxiko-

logie aus einem ursprünglich anthropomorphen Mystizismus (man hat die bestehenden experimentellen Modelle etwas unbedeutend human-medizinisch relevanten Parametern untergeordnet), über empirische Erfahrungen, sich eben beginnt zu einer respektablen Wissenschaft zu entwickeln. Die Hilfe dazu bezieht sie vor allem aus der analytischen Chemie, der Zell- und Molekularbiologie, der Genetik und der Statistik.

Aufgefordert, bindende prädiktive Aussagen mit ihren behelfsmässigen Daten zu machen, gerät die Toxikologie jedoch unvermeidlich in das Umfeld des Wunschdenkens oder der lähmenden Regulative. Ihrem essentiellen Anspruch auf eine wissenschaftlich vertretbare Arbeitsweise wird im Extremfall mit dem Verlangen nach «versuchstierfreier Forschung» entgegengetreten, oder mit ungeeigneten Vorschriften über die anzuwendende Methodik wird ihr wesentlicher Grund entzogen. Jede Risikoanalyse ist soviel wert wie die Information, auf der sie basiert; die gewissenhafte Abschätzung der gesundheitlichen Gefährdung bedarf der möglichst vollständigen Abklärung der toxischen Wirkung in den dazu am besten geeigneten Versuchsanordnungen.

Literatur

- 1 R. F. Rekker: Trends in Pharmacological Sciences 383 (1980).
- 2 R. Hess: AMI Berichte, Institut für Arzneimittel des Bundesgesundheitsamtes, 1, 136 (1980).
- 3 J. T. Litchfield, Jr. and F. Wilcoxon: J. Pharmacol. exp. Therap. 96, 99 (1949).
- 4 G. Zbinden and M. Flury-Roversi: Arch. Toxicol. 47, 77 (1981).
- 5 A. N. Rowan: Pharmaceutical Technology 65 (1981).
- 6 G. Vettorazzi: Handbook of International Food Regulatory Toxicology, Vol. 1: Evaluations. MTP Press, Lancaster, England, 1980.
- 7 G. Krinke, P. Thomann and R. Hess: In Animal Models of Neurologic Disease, Eds. F. Clifford Rose and P. O. Rohan, Pitman Med. Ltd., Tunbridge Wells, England 110 (1980).
- 8 Th. Maurer, E. G. Weirich and R. Hess: Toxicology 15, 163 (1980).
- 9 F. N. Marzulli and H. I. Maibach (Eds.): Dermatotoxicology and Pharmacology, Hemisphere Publ. Co., 1977.
- 10 R. L. Smith, S. Fabro, H. Schumacher and R. T. Williams: In Embryopathic activity of drugs, Ed. J. M. Robson et al., J. & A. Churchill, London 194 (1965).
- 11 G. Blaschke, H. P. Kraft, K. Fickentscher und F. Köhler: Arzneim.-Forsch./Drug Res. 29, 1640 (1979).
- 12 F.-Ch. Helm, E. Frankus, E. Friderichs, I. Graudums und L. Flohé: Arzneim.-Forsch./Drug Res. 31, 941 (1981).
- 13 H. Keberle, J. W. Faigle, H. Fritz, P. Loustalot, F. Knüsel and K. Schmid: In Embryopathic activity of drugs, Ed. J. M. Robson et al., J. & A. Churchill, London 210 (1965).
- 14 H. Koch: Sci. Pharm. 49, 67 (1981).
- 15 Bull. Schweiz. Akad. med. Wiss. 30 (1974) Supplementum.
- 16 Chr. Auerbach and J. M. Robson: Proc. roy. Soc., Edinb. B 62, 271 (1947).
- 17 Department of Health and Social Security. Report on Health and Social Subjects No. 24: Guidelines for the testing of chemicals for mutagenicity, HMSO, London, 1981.
- 18 B. N. Ames, J. McCann and E. Yamasaki: Mutation Res. 31, 347 (1975).
- 19 Letter to the Editor: Cancer Res. 41, 4192 (1981).
- 20 M. Meselson and K. Russell: In Origins of Human Cancer, Book C, Ed. H. H. Hiatt et al., Cold Spring Harbor Laboratory 1473 (1977).
- 21 G. R. Mohn: Mutation Res. 87, 191 (1981).
- 22 E. Scherrer and P. Emmelot: In Carcinogens: Identification and Mechanisms of Action, Ed. A. C. Griffin and C. R. Shaw, Raven Press, New York 337 (1979).
- 23 E. C. Miller: Cancer Res. 38, 1479 (1978).
- 24 W. K. Lutz: Mutation Res. 65, 289 (1979).
- 25 P. J. Abbott and R. Saffhill: Brit. J. Cancer 36, 404 (1977).
- 26 T. M. Guenther and F. Oesch: Trends in Pharmacological Sciences 129 (1981).
- 27 D. W. Nebert: Mol. Cell Biochem. 27, 27 (1979).
- 28 D. W. Nebert, H. J. Eisen, M. Negishi, M. A. Lang and L. M. Hjelmeland: Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol. 21, 431 (1981).
- 29 H. Glatt, K. Vogel, P. Bentley, P. Sims and F. Oesch: Carcinogenesis 2, 813 (1981).
- 30 M. Swift and C. Chase: J. Natl. Cancer Inst. 62, 1415 (1979).
- 31 R. Goth and M. F. Rajewsky: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 71, 639 (1974).
- 32 P. Kleihues and G. P. Margison: J. Natl. Cancer Inst. 53, 1839 (1974).
- 33 I. Berenblum: Adv. Cancer Res. 2, 129 (1954).
- 34 I. B. Weinstein, L.-S. Lee, P. B. Fisher, A. Mufson and H. Yamasaki: In Environmental Carcinogenesis, Eds. P. Emmelot and E. Kriek, Elsevier/North Holland, Biomedical Press, Amsterdam 265 (1979).
- 35 R. Schulte-Hermann, G. Ohde, J. Schuppler and I. Timmermann-Trosiener: Cancer Res. 41, 2556 (1981).
- 36 J. H. Weisburger and G. M. Williams: Science 214, 401 (1981).
- 37 Report of an IARC Working Group: Cancer Res. 40, 1 (1980).
- 38 L. Tomatis: Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol. 19, 511 (1979).
- 39 G. Tamura, C. Gold, A. Ferro-Luzzi and B. N. Ames: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 77, 4961 (1980).
- 40 E. Crouch and R. Wilson: Risk Analysis 1, 47 (1981).
- 41 R. A. Squire: Science 214, 877 (1981).
- 42 Quantitative Risk Assessment: Fd. Cosmet. Toxicol. 18, 711 (1980).
- 43 R. Hess, F. Waechter and P. Bentley: AMI-Berichte, Institut für Arzneimittel des Bundesgesundheitsamtes, 2, 219 (1981).
- 44 P. J. Gehring, P. G. Watanabe and C. N. Park: Toxicol. Appl. Pharmacol. 49, 15 (1979).
- 45 F. W. Carlborg: Fd. Cosmet. Toxicol. 17, 159 (1979).
- 46 R. Doll and R. Peto: J. Natl. Cancer Inst. 66, 1192 (1981).

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.

Einfluss von α -Methylsubstituenten auf die Triplett-Di- π -Methan-Umlagerung von Allylbenzolen*

Jean-Pierre Fasel** und Hans-Jürgen Hansen***

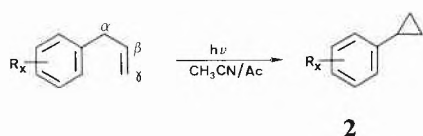
Institut für Organische Chemie der Universität, Péroilles, CH-1700 Freiburg

Abstract

The sensitized di- π -methane rearrangement of allylated benzene derivatives is strongly favoured by α -methyl substituents in the allyl side chain (Scheme 2). On the other hand, β - and γ -methyl substituents in the allyl moiety hinder or at least retard the triplet di- π -methane rearrangement. In the presence of additional α -methyl groups the rearrangement is again facilitated (Scheme 3). The triplet di- π -methane-rearrangement of 4-allyl biphenyl is also strongly influenced by α -methyl substituents (Scheme 4).

Vor gut einem Jahr berichteten wir an dieser Stelle [1], dass sich Allylbenzol (**1**, $R_x = H$) und seine kernmethylierten Derivate **1** ($R = CH_3$, $x = 1$ bis 3) bei der Bestrahlung mit einer Quecksilberhochdrucklampe durch einen Filter aus Jenaer Glas in Acetonitril/Aceton (95:5)-Lösung in einer Triplett-sensibilisierten Di- π -Methan-Umlagerung zu den entsprechenden Cyclopropylbenzolen **2** umsetzen lassen (Schema 1)¹.

Schema 1:



Qualitativ liess sich dabei erkennen, dass Methylsubstituenten in α -Stellung des Allylrestes die Di- π -Methan-Umlagerung begünstigen, während sie sie in β - und γ -Stellung stark zurückdrängen oder nahezu ganz unterdrücken (vgl. auch [3, 4]). Wir haben diese Effekte weiter untersucht und berichten im folgenden kurz darüber.

Bei der Bestrahlung unter Standardbedingungen (siehe [1]) findet man bei Einführung von Methylgruppen in die α -Stellung von Allyl-3,5-dimethylbenzol (**3**) eine deutliche Begünstigung der Triplett-sensibilisierten Di- π -Methan-Umlagerung wie die Produkt(P)/Reaktant(R)-

¹ Bezüglich Di- π -Methan-Umlagerungen vgl. die in [1] zitierte Literatur sowie [2].

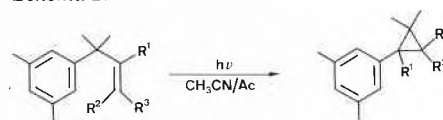
* Bei der Redaktion eingegangen am 30. März 1982.

** Aus der Dissertation von J.-P. Fasel, Freiburg i. Ue., 1982.

*** Korrespondenz-Adresse: Prof. Dr. H.-J. Hansen, F. Hoffmann-La Roche & Co., Zentrale Forschungseinheiten, CH-4002 Basel.

Werte² nach 24 Stunden Reaktionszeit von **3**, (1'-Methylallyl)- (**4**) und (1', 1'-Dimethylallyl)-3,5-dimethylbenzol (**5**) zeigen (Schema 2).

Schema 2:

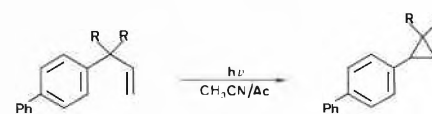


$R^1 = R^2 = H$:	3	P/R = 0.83 ^a	6
$R^1 = CH_3, R^2 = H$:	4	4.0	7
$R^1 = R^2 = CH_3$:	5	> 21.0	8

^a Werte nach 24 Stunden; für **8/5** nach 21 Stunden.

Da bei der Bestrahlung von (2'-Methylallyl)-3,5-dimethylbenzol keine Cyclopropanbildung beobachtet wurde [1] und der P/R (24 h)-Wert der Bestrahlung von trans/cis-2'-Butenyl-3,5-dimethylbenzol auf < 0.2 sinkt³, untersuchten wir, inwieweit in diesen Fällen die

Schema 3:



$R^1 = R^2 = R^3 = H$:	5	P/R = > 21 ^a	8 (81%) ^b
$R^1 = R^{2(3)} = H, R^{3(2)}$ = CH_3 :		trans/cis- 9 ^c	16.9 trans/cis- 12 (47%) ^d
$R^1 = H, R^2 = R^3 = CH_3$:	10		0.63 13 (21%)
$R^1 = CH_3, R^2 = R^3 = H$:	11		1.8 14 (27%)

^a Wert nach 21 Stunden; die anderen nach 24 Stunden.

^b Gaschromatographisch mit Standard bestimmte Ausbeuten.

^c Bei der Bestrahlung von trans- und cis-**9** wird rasche trans/cis-Isomerisierung beobachtet, wobei das photostationäre Gleichgewicht trans/cis ~ 1.1 beträgt.

^d Bei der Bestrahlung von trans/cis-**9** bilden sich trans- und cis-**12** im photostationären Gleichgewicht mit trans/cis ~ 75 .

² Aufgrund der teilweise sehr träge verlaufenden Photoreaktionen konnten keine exakten Quantenausbeutebestimmungen der sensibilisierten Reaktionen vorgenommen werden.

³ Die Bildung von trans- und cis-**7** bei der Bestrahlung von trans/cis-2'-Butenyl-3,5-dimethylbenzol konnten wir in [1] aufgrund der geringen Produktbildung und sich überlagernder Pike bei der gaschromatographischen Analyse der Photolysegemische noch nicht nachweisen.

Einführung von zwei zusätzlichen α -Methylsubstituenten in die Allylkette die Produktbildung bei der Triplett-Di- π -Methan-Umlagerung fördert. In Schema 3 sind die Bestrahlungsergebnisse von **5**, trans/cis-(1', 1'-Dimethyl-2'-butenyl)- (**9**), (1', 1', 3'-Trimethyl-2'-butenyl)- (**10**) und von (1', 1', 2'-Trimethylallyl)-3,5-dimethylbenzol (**11**) zusammengefasst.

Man sieht, dass die Triplett-Di- π -Methan-Umlagerungen von Allylbenzolen mit Methylgruppen in β - oder γ -Stellung der Allylkette durch zusätzliche Methylgruppen in der α -Stellung stark begünstigt bzw. überhaupt erst ermöglicht werden⁴.

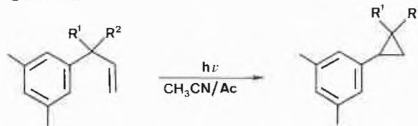
Die Beeinflussung der Di- π -Methan-Umlagerung durch α -ständige Methylgruppen lässt sich auch bei anderen allylsubstituierten aromatischen Verbindungen feststellen. Während wir 1-Allylnaphthalin bei der Bestrahlung in Acetonitril/Aceton nicht zum 1-Cyclopropylnaphthalin umsetzen konnten [1], berichteten kürzlich *Zimmerman und Blinn* [5], dass aus 1-(1', 1'-Dimethylallyl)-naphthalin sowohl bei der direkten als auch bei der Xanthon-sensibilisierten Bestrahlung in t-Butanol das entsprechende Cyclopropanderivat gebildet wird (vgl. auch [6]). Einen ausgeprägten Effekt auf die Triplett-Di- π -Methan-Umlagerung stellten wir auch bei der Bestrahlung von 4-Allyl- (**15**) und 4-(1', 1'-Dimethylallyl)-biphenyl (**16**) in Acetonitril/Aceton fest (Schema 4). Bei der direkten Bestrahlung von **15** in Benzollösung (vgl. [1]) wurde die Bildung von **17** nicht beobachtet.

Die beiden wesentlichen reaktionsbestimmenden Faktoren der Triplett-Di- π -Methan-Umlagerung von allylierten Aromaten sind aufgrund unserer Bestrahlungsexperimente (vgl. auch [1, 3, 4] sowie dort zitierte Literatur)

⁴ (3'-Methyl-2'-butenyl)-3,5-dimethylbenzol, das in α -Stellung keine Methylgruppen tragende Pendant zu **10**, bildet bei der sensibilisierten Bestrahlung nur sehr langsam das Produkt **8** der Di- π -Methan-Umlagerung.

die konformationelle syn-Einstellung der Allylseitenkette zum aromatischen System – begünstigt durch α -Methylsubstituenten – sowie die Lage der Triplettenergien im bichromophoren System aus Aromat und substituierter Äthylengruppe der Seitenkette.

Schema 4:



R = H:	15	92 Stunden	17 (14.7%) ^{a b}
R = CH ₃ :	16	5 Stunden	18 (86%) ^{a c}

^a Gaschromatographisch mit Standard bestimmte Ausbeuten.

^b Produkt **17** wurde nur bei der Bestrahlung unter Argon, nicht aber bei der Bestrahlung unter Stickstoff erhalten.

^c Das Produkt enthielt noch 7% 4-(3'-Methyl-3'-butenyl)-biphenyl, das ein Photoprodukt der direkten Bestrahlung von **18** darstellt (vgl. [1, 5, 7]).

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

Literaturverzeichnis

- 1 J.-P. Fasel und H.-J. Hansen: *Chimia* 35, 9 (1981).
- 2 H. E. Zimmerman: in *Rearrangements in Ground and Excited States* (Ed.: P. de Mayo), Academic Press, New York 1980, Vol. 3, S. 131 ff.
- 3 K. Dietliker und H.-J. Hansen: *Chimia* 35, 52 (1981).
- 4 S. Jolidon und H.-J. Hansen: *Chimia* 35, 49, (1981).
- 5 H. E. Zimmerman und J. R. Blinn: *Tetrahedron* 37, 3237 (1981).
- 6 R. Tachikawa, A. Terada, K. Tomita und T. Iwaoka: *Heterocycles* 8, 695 (1977).
- 7 S. S. Hixson: in *Organic Photochemistry* (Ed.: A. Padwa), Marcel Dekker, Inc., New York 1979, Vol. 4, S. 191 ff.

Vortragsreferate

Basler Chemische Gesellschaft

11. März 1982

Prof. Dr. K. H. Büchel, Bayer AG, D-5090 Leverkusen
Synthesekonzeption zu neuen biologischen Wirkstoffen

Wirkstoffe greifen zum Nutzen des Menschen gezielt in biologische Vorgänge bei Pflanze, Tier und Mensch ein. Sie umfassen Pharmaka, Pflanzenschutzmittel und Schädlingsbekämpfungsmittel.

Der Ursprung eines neuen Präparates ist das Laboratorium des synthetisch arbeitenden Chemikers. Sein Arbeitsziel ist nicht ein neuer Stoff als solcher, sondern eine Substanz mit einer nützlichen biologischen Wirkung. Zur Erreichung des Ziels kann man drei Wege einschlagen, die sich prinzipiell voneinander unterscheiden:

1. Der Chemiker verlässt sich auf die *zufällige Entdeckung* biologischer Wirkung. Bei der Synthese lässt er sich von rein chemischen Gesichtspunkten leiten, z. B. von einer von ihm aufgefundenen neuen Verbindungsklasse oder einem neuen Reaktionstyp.
2. Die 2. Möglichkeit ist die *Analogieforschung*. Sie ist dadurch charakterisiert, dass man sich bei der Synthese an bekannten Wirkstoffen orientiert und schrittweise die Struktur dieser Verbindungen nach chemischen Gesichtspunkten variiert.
3. Bei dem *am Wirkungsmechanismus orientierten Weg* treten rein chemisch-präparative Überlegungen in den Hintergrund. Der Chemiker geht vielmehr von Modellvorstellungen über Wirkungsmechanismen aus, die sich auf den Wirkungsort, z. B. auf ein lebenswichtiges Enzym, beziehen oder auch auf Gruppen bekannter Wirkstoffe, bei denen man empirisch ein für die biologische Wirkung essentielles Strukturelement herauspräpariert hat. Von hier aus – also eine Stufe tiefer einsetzend als bei der chemisch orientierten Analogieforschung – versucht der Chemiker, zu Wirkstoffen mit neuartiger Struktur und verbesserten biologischen Eigenschaften zu kommen.

1. Die zufällige Entdeckung biologischer Wirkung

Die zufällige Entdeckung biologischer Wirkung war in der Pionierzeit der Wirkstoff-Forschung von grosser Bedeutung. Nach dieser Methode wurden rein empirisch die ersten synthetischen Heilmittel wie Antifebrin (Acetanilid) und Antipyrin[®] sowie die Lokalanästhetika Anaesthesin und Novocain gefunden. Viele dieser ersten Pharmaka sind zwar schon bald durch bessere und verträglichere Mittel substituiert worden, sie gaben jedoch wesentliche Ansatzpunkte für die weitere Forschung. Auch bei der Entwicklung organischer Pflanzenschutzmittel war die zufällige Entdeckung der biologischen Aktivität bestimmter Verbindungen zunächst dominierend. Die Entdeckung der insektiziden Eigenschaften des DDT ist hier als bekanntestes Beispiel zu nennen.

Als Mittel zur Auffindung von Stoffen mit neuartigen Wirkungsprinzipien oder von neuen Stoffklassen für den Einsatz in bekannten Indikationen spielt die zufällige Entdeckung biologischer Wirkungen auch heute noch eine Rolle. Keine grössere Forschungsinstitution verzichtet daher auf das breite Screening neuer chemischer Verbindungen.

2. Analogieforschung

Ziel der Analogieforschung ist es, durch chemische Variation an bereits als biologisch wirksam erkannten Substanzen die gewünschten biologischen Eigenschaften zu verbessern oder zu modifizieren und dabei gleichzeitig die unerwünschten Nebeneffekte zu eliminieren. Als chemisch modifizierbare Substanzen kommen synthetische Produkte und Naturstoffe in Frage. Ein Beispiel aus dem Pharmabereich, bei dem durch Variation

eines Naturstoffes entscheidende Fortschritte erzielt wurden, sind die halbsynthetischen Penicilline, die dem natürlichen Penicillin in Bezug auf Wirkung und Resistenzbildung deutlich überlegen sind. Ein Beispiel aus dem Pflanzenschutz sind die Pyrethroid-Insektizide. Durch die chemische Modifizierung von Säure- und Alkoholteil der natürlichen Pyrethrine gelang es, den grossen Nachteil dieser Verbindungsklasse – die Photoinstabilität – zu beheben und dabei gleichzeitig noch die Wirksamkeit um ein Vielfaches zu steigern.

Wesentlich zahlreicher und ökonomisch bedeutender sind die chemischen Varianten an wirksamen synthetischen Stoffen, die ursprünglich als Zufallsentdeckung anfielen. Ein grosser Teil der herbiziden Harnstoffe und der 1.3.5-Triazine, der insektiziden Phosphorsäureester-Derivate und der Carbamate gehören dazu.

3. Der am Wirkungsmechanismus orientierte Weg

Die zunehmende Kenntnis über die im tierischen und pflanzlichen Organismus ablaufenden biochemischen und biophysikalischen Vorgänge ermöglicht es dem Chemiker, diesen Weg zur Konzeption von Synthesen neuer Wirkstoffe einzuschlagen. Als Anhaltspunkte für seine Konzeption entwickelt er – im allgemeinen mit Spezialisten aus anderen naturwissenschaftlichen Disziplinen – Modellvorstellungen, die einen Zusammenhang zwischen den Strukturparametern des Wirkstoffmoleküls (Geometrie, Ladungsverteilung, Lipophilie, Haftgruppen usw.) und den Erfordernissen am Wirkungsort herstellen. So wurde z. B. – ausgehend vom Holan'schen Modell für den Wirkungsmechanismus des DDT – ein mindertoxisches und abbaubares Insektizid, das Baygon-MEB entwickelt.

Eine grosse Rolle spielten biochemische Modellvorstellungen auch bei der Entwicklung insektizider Carbamate, deren Wirkung auf der Hemmung der Acetylcholin-Esterase (AChE) beruht. Die physiologische Bedeutung der AChE liegt darin, dass sie die Überträgersubstanz der Nervenerregung, das Acetylcholin, unmittelbar nach dessen Synthese spaltet und so die Rezeptoren für neue Impulse freimacht. Das Modell nimmt an, dass sich an der aktiven Stelle der AChE in einem Abstand von 5-5,5 Å ein anionisches und ein esteratisches Zentrum befindet. Diese Vorstellung kann man sich für die Synthese neuer Wirkstoffe nutzbar machen. Weitere Angriffsorte für potentielle Hemmstoffe sind die Aconitase, Glycerophosphat-dehydrogenase, die Pyruvatoxidation und die Rezeptoren der Neurotransmitteramine vom Typ des Octopamins.

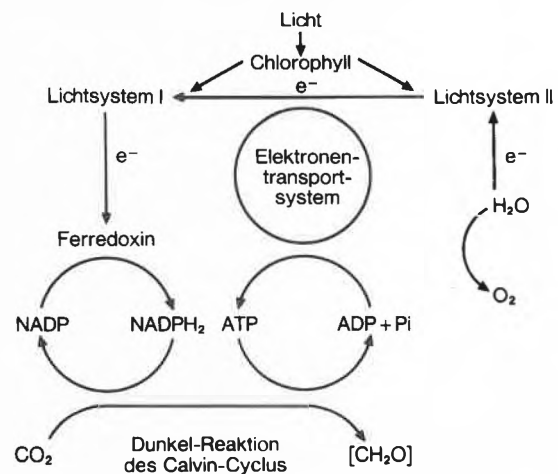


Abb. 1: Photochemische Reaktionen der Pflanzenphotosynthese

Ein Beispiel für Wirkstoffe, die spezifisch in den Energiehaushalt von Pflanzen einwirken, sind die herbiziden Photosynthesehemmer. Man unterscheidet in der Photosynthese zwischen den Licht-Reaktionen und der Dunkel-Reaktion.

In den Lichtreaktionen wird die Energie in Form von ATP und NADPH (NADP = Nicotinamid-adenin-dinucleotid-phosphat) bereitgestellt, die in der Dunkelreaktion zur CO₂-Fixierung und zur Reduktion zu den Kohlenhydraten verwendet wird. Alle bekannten Herbizide vom Typ der Photosynthesehemmer greifen in die Lichtreaktion ein. Als gemeinsame Strukturelemente haben die Photosynthesehemmer eine NH-Gruppe, die praktisch keine Basizität mehr besitzt und ein aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem. Die Mehrzahl besitzt ferner eine C=O- bzw. C=N-Doppelbindung in Nachbarschaft zur NH-Gruppe. Diese Strukturmerkmale wurden als Ausgangspunkt für die Synthese neuer Wirkstofftypen verwendet, wobei die Messung der Photosynthese-Hemmung als Testmethode diente. Dabei zeigte sich, dass nur ein Teil der guten Photosynthesehemmer aber praktisch verwertbare, herbizide Wirkung besitzt. Neben der Photosynthesehemmung müssen also noch andere Parameter z. B. Penetrationsvermögen, Transport oder Metabolisierung für die herbizide Aktivität verantwortlich sein. Dem Chemiker ist aber damit ein Anhaltspunkt für weitere Optimierungen gegeben.

Eine andere Klasse von Herbiziden, deren gemeinsames Merkmal eine azide OH- oder NH-Gruppe (Pentachlorphenol, Salicylanilide) ist, wirken als Entkoppler der oxidativen Phosphorylierung – einem weiteren Zielort für Wirkstoffsynthesen.

Sehr erfolgreich können auch Synthesekonzepte sein, die zunächst sehr allgemein auf einen molekular-biologischen Zielort gerichtet sind, wie der Einstieg in die Azol-Wirkstoffe zeigt. Chemische Verbindungen, die in vivo reaktive Carbonium-Ionen erzeugen, können biologische Wirkung z. B. durch Eingriff in die Protein- oder Sterol-Synthese hervorrufen. Im Hinblick auf potentielle biozide Wirkung potentieller Carbonium-Ionen hielten wir Imidazol-Derivate – besonders trityl-substituierte – für geeignet. Nach diesem Konzept ist die variationsfähige Klasse der Azol-Antimykotika und -Fungizide (Canesten[®], Persulon[®], Bayleton[®], Baytan[®] usw.) erschlossen worden.

Hat man erst einmal auf einem der 3 hier geschilderten Wege – zufällig oder gezielt – eine wirksame Stoffgruppe gefunden, so lässt sich mit mathematischen Methoden wie z. B. Regressionsanalysen oder Korrelationsrechnungen – die Suche nach dem Molekül mit den optimalen Wirkungseigenschaften zielstrebig durchführen.

Für den erfolgreichen Einsatz verschiedener, quantitativer Struktur-Aktivitätskorrelationen gibt es bereits eine Reihe von Beispielen.

Autoreferat

Biochemische Vereinigung Bern

20. April 1982

Dr. Jui-Yoa Chang, R-1056, 309 Ciba-Geigy AG, 4002 Basel
Isolation and Structure Determination of Polypeptides at the Picomole Level

Micro-structure analysis of peptide and protein require sensitive method for amino acid analysis, peptide isolation and sequence determination. While sensitive automatic methods for both amino acid analysis [1] and sequence determination are available, there is no straight forward method for peptide isolation. Resolution of a complex peptide mixture usually requires successive application of combined chromatographical methods [2]. The procedure is time-consuming and costly with regard to material since peptide loss occurs with each purification step. Therefore an ideal peptide isolation method should be not only sensitive but also alone powerful enough to completely

resolve a peptide mixture. Base on the principle of precolumn derivatization, we have developed new techniques to meet those challenge:

(a) Amino acid analysis in the picomole range by precolumn derivatization with dimethylaminoazobenzene sulfonyl chloride (DABS-Cl) [3, 4].

(b) Isolation of peptides in the picomole range by precolumn derivatization with dimethylaminoazobenzene isothiocyanate (DABITC) [5].

(c) Sequence determination of DABITC-peptide by the automatic sequenator and manual DABITC-PITC methods at the picomole level [6, 7].

Though it is generally believed that radioactive labelling is the most sensitive approach in the amino acid and peptide analysis, we have accumulate convincing evidence to show that labelling with azo-dye chromophore can provide equivalent or even higher sensitivity than the radioactive labelling. For instance, protein labelling with ¹⁴C iodoacetic acid or tritium labelling for C-terminal amino acid analysis generally gave specific radioactivity of 1500–5000 cpm/nanomole of amino acid residue. This would represent a 30 to 200 of the ratio of signal to background noise which is about 20 to 100 times less sensitive than the chromophore labelled peptide. Summarized by the author

Literature

- 1 Berson, J. R. and Hare, P. E.: Proc. Natl. Acad. Sci 72, 619 (1975).
- 2 Allen, G.: in Sequencing Protein and Peptide North-Holland Press, Amsterdam (1981).
- 3 Chang, J. Y., Knecht, R. and Braun, D. G.: Biochem. J. 199, 547 (1981).
- 4 Chang, J. Y., Knecht, R. and Braun, D. G.: Biochem. J. in press (1982).
- 5 Chang, J. Y.: Biochem. J. 199, 537 (1981).
- 6 Chang, J. Y.: Biochem. J. 199, 557 (1981).
- 7 Edman, P. and Begg, G.: Eur. J. Biochem. 1, 80 (1967).

Chemische Gesellschaft Zürich

19. Mai 1982

Prof. Dr. R. Huber, Max-Planck-Institut für Biochemie, D-8033 Martinsried bei München

Structural and Functional Aspects of Flexible Domains in Proteins (Immunoglobulins, Trypsinogen, Citrate Synthase)

Flexibility of domains plays a significant functional role in many proteins and is well documented in structural terms in a few examples. Discussed are trypsinogen, immunoglobulins and citrate synthase in detail to illustrate different aspects of flexibility and mention others which seem to fall into the same categories.

In trypsinogen the activation domain is disordered. In trypsin this part of the molecule is well ordered and involved in substrate binding. The disorder-order transition occurs not only when trypsinogen is (irreversibly) activated to trypsin by proteolytic cleavage of the N-terminal activation peptide but also by binding of protease inhibitors (BPTI and, as recently shown together with M. Bolognesi, Kazal inhibitor). The transition can also be induced by small synthetic inhibitors with the help of an effector peptide resembling the N-terminus of trypsin. Structures, thermodynamics and kinetics of this system have been studied [1, 2, 3]. Recent experiments were designed to define the disorder in trypsinogen by low temperature studies and γ -correlation spectroscopy. Trypsinogen crystals were analysed at 173 and 100° K at high resolution. Despite a considerable decrease in thermal motion of the ordered part and substantial ordering in the solvent shell the activation domain remains

disordered, except the N-terminus which becomes partly defined [4]. This observation suggests predominantly static disorder. A derivative of trypsinogen with mercury rigidly bound to the activation domain has been investigated by γ -correlation spectroscopy. These experiments demonstrate intramolecular reorientational motion with a correlation time of 11 nsec suggesting quite frequent transitions between the different conformers. No dynamics are observed in the trypsin-like complex with PTI where the activation domain is rigid [5]. Similar order-disorder transitions have been observed in TMV [6, 7] and possibly play a role in spherical viruses [8].

Immunoglobulins are prototypes of molecules with hinge bending motion of domains. By comparing different crystal structures of the same or closely related immunoglobulins and fragments these hinges and the extent of flexibility have been defined. There is elbow motion within the Fab arms, Fab-Fc flexibility and limited flexibility within the Fc part involving C_H2 and C_H3 domains. Fab-Fc flexibility is mediated by the classical hinge region. This has a unique poly proline double helical structure and is composed of flexible-rigid-flexible segments. In addition to the interdomain flexibility there is disorder in the C_H2 domains at or close to the complement binding site. Flexibility may be of functional importance for immunoglobulins as crosslinking agents [9].

Citrate synthase, the condensing enzyme, has been analysed in two (and most recently three) crystal forms, in the absence and presence of substrates and substrate analogs and products. The molecular forms differ by the arrangement of a large and a small domain. In the absence of substrates and products the molecule is open with a deep cleft between the domains, in the presence of substrates and products the molecule is closed. The conformational change can be described as a rotation of the small domain relative to the large domain by 18°. The binding site for coenzyme A is to the small domain, the binding of the product citrate is in the cleft between large and small domains. Domain closure

shields the citrate binding site completely from solvent and brings the thiol group of CoA close to the Pro(S)-carboxylate of citrate. The closed form obviously catalyses the thioesterhydrolysis (the last step in the direction of citrate synthesis) while the open form allows binding of substrate and release of products [10]. Similar domain motions in enzymes have been shown to occur in hexokinase [11] and liver alcohol dehydrogenase [12].

Literature

- 1 Huber, R. and Bode, W.: *Accounts of Chem. Res.* 11, 114 (1978).
- 2 Bode, W.: *J. Mol. Biol.* 127, 357 (1979).
- 3 Nolte, H. J. and Neumann, E. *Biophys. Chem.* 10, 253 (1979).
- 4 Walter, J., Steigemann, W., Singh, T. P., Bartunik, H., Bode, W. and Huber, R.: *Acta Cryst.*, in press. (1982).
- 5 Butz, T., Lerf, A. and Huber, R.: *Physical Review Letters*, in press (1982).
- 6 Bloomer, A. C., Campness, J. N., Bricogne, G., Staden, R. and Klug, A.: *Nature (London)* 276, 362 (1978).
- 7 Stubbs, G., Warren, S. and Holmes, K.: *Nature (London)* 267, 216 (1977).
- 8 Harrison, S. C., Olsen, A. J., Schütt, C. E., Winkler, F. K. and Bricogne, G.: *Nature (London)* 276, 368 (1978).
- 9 Huber, R., Deisenhofer, J., Colman, P. M., Matsushima, M. and Palm, W.: *Nature* 264, 415 (1976);
Huber, R.: *Klin. Wochenschr.* 58, 1217;
Marquart, M., Deisenhofer, J., Huber, R. and Palm, W.: *J. Mol. Biol.* 141, 369-391 (1980).
- 10 Remington, S. J., Wiegand, G. and Huber, R.: *J. Mol. Biol.*, in press (1982).
- 11 Bennett, W. S., Jr. and Steitz, T. A.: *J. Mol. Biol.* 140, 211 (1980).
- 12 Eklund, H., Samama, J.-P., Wallen, L., Brändén, C.-I., Akeson, A., and Jones, T. A.: *J. Mol. Biol.* 146, 361 (1981).

Chemie-Dissertationen Schweizer Hochschulen 1981

Universität Basel

Institut für Anorganische Chemie

Häring Ueli: Intramolekulare «stacking»-Wechselwirkungen bei internären Kupfer(II)- und Zink(II)-Komplexen (*H. Sigel**).

Stöcklin Frank: Synthese und Komplexbildungskinetik von zwei carboxyalkyl-substituierten Tetraazacyclotetradecanen (*Th. Kaden**).

Institut für Organische Chemie

Ceroni Mario: Untersuchungen an 1,2:3,4-Diepidoxiden; ein Beitrag zur Strukturaufklärung der Antibiotica Hedamycin und Pluramycin A (*U. Séquin**).

Gabutti Claudio: Gespannte Brückenkopf-Imine (*K. Becker**).

Günther Bettina: Polare und anchimere Effekte bei der Solvolyse von Norbornanderivaten (*C. A. Grob**).

Hanreich Reinhard: Zur Frage der 1,3-Verbrückung bei Norbornyl-Kationen (*C. A. Grob**).

Labhart Marco: Synthese von gespannten Brückenkopf-Olefinen durch Ramberg-Bäcklund-Reaktion (*K. Becker**).

Pfluger Rudolf: Neue Synthesen und Reaktionen gespannter Brückenkopf-Olefine (*K. Becker**).

Probst Alessandro: Zur Biosynthese der Chaetoglobosine (*Ch. Tamm**).

Rutschmann Suzanne: Benzocyclobutene durch blitzthermolytische 1,4-Eliminierung (*P. Schiess**).

Schneider Hans-Dieter: Synthese von Desoxyribooligonucleotiden mit 2(1H)-Pyrimidinon als Base nach der Diester- und Triestermethode (*Ch. Tamm**).

Zutter Ulrich: Polare und sterische Effekte von Ammoniumgruppen bei der Solvolyse tertiärer Chloride (*C. A. Grob**).

Physikalisch-Chemisches Institut

Thommen Fritz: Photoelektronen-Photonen-Koinzidenz-Spektroskopie elektronisch angeregter Radikalkationen in der Gasphase (*J. P. Maier**).

Wang Jian-qi: Photoelectron spectra of cyclopropane derivatives: The Walsh- and Foerster-Orbital Concept (*E. Heilbronner**).

Institut für Farbenchemie

Vogel Caspar: Synthese, Struktur und Reaktivität von Hetarylidenthiotriazenen (*H. Balli**).

Wegmann Alex: Über ganzflächenaktive Merocyaninfarbstoffe (*H. Balli**).

Pharmazeutisches Institut

Eichhorst Ottheinrich: Specific Assay for Digoxin and its metabolites in biological fluids (*P. H. Hinderling**).

Universität Bern

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

Decurtins Silvio: Optisch-spektroskopische Untersuchung der Austauschwechselwirkung in zweikernigen Chrom(III)-Komplexen. Vergleich zwischen den Beiträgen der direkten und der indirekten Metallion-Metallion Kopplung (*H. U. Güdel**).

Gyger Friedrich B.: Eine universelle, diskrete Fitfunktion für die Analyse von Kernspektren (*H. R. v. Gunten**).

Köppel Hans: Der Einfluss von Nitrat auf die Korrosion von Zink und verzinkten Trinkwasserleitungen (*P. Schindler**).

Neuenschwander Kurt: Hexachlorokomplexe von dreiwertigem Titan, Vanadium, Chrom und Eisen, Kristallzucht und Magnetooptische Untersuchungen der Elektronentransferbanden (*H. U. Güdel**).

Pulfer Kurt: Kinetik und Mechanismus der Auflösung von γ -Al(OH)₃ (Bayerit) in HNO₃-HF-Lösungen (*P. Schindler**).

Stebler Anton: Darstellung, inelastische Neutronenstreuung und magnetochemische Untersuchungen zweikerniger Übergangsmetallkomplexe (*H. U. Güdel**).

Thormann Wolfgang: Omegaphorese mit Mehrkanaldetektion (*E. Schumacher**).

Institut für organische Chemie

Camenzind Hugo: Beitrag zur Kenntnis der Bredt'schen Regel: Über die Reaktion von 1,2-disubstituierten Norbornanen mit Natriumtetracarboxylferrat (-II) (*R. Keese**).

Crevoisier Michel: Untersuchungen zu verschiedenen Glukosidierungsreaktionen (*H.-P. Pfander**).

Hauser Rudolf: Dilatometrische Untersuchungen von Sorptionsprozessen binärer Flüssigkeitsgemische an Silicagel (*H. Arm**).

Kuchen Arnold: Strukturaufklärung und Synthese von Pilzfarbstoffen. Phenoxazin-3-on-Derivate bei der Gattung *Calocybe gambosa* (Basidiomyceten) (*U. P. Schlunegger**).

Schmitter Beat: Die Bestimmung der Adsorptionenthalpie von binären Gemischen auf Silicagel mit einem mikroprozessor-gesteuerten Mischungskalorimeter (*H. Arm**).

Schori Hans: Zur Synthese von Tetraquinacan: Funktionalisierung von Dicyclopentadien (*R. Keese**).

Stämpfli Urs: Synthese von Push-Pull-Diacetylenen (*M. Neuenschwander**).

Steinauer René: Massenspektrometrische Sequenz- und Fragmentierungsanalyse von Oligo- und Ringpeptiden (*U. P. Schlunegger**).

Wyss Heinz Jürg: Stereoselektive Reduktion von Tetrensäure-Derivaten. Synthese verzweigt-kettiger Tetrahydrofuranosen. Studien zur Synthese von Canadensolid (*R. Scheffold**).

Institut für Biochemie

Allegrini Peter: Hydrophobe Markierung von Bakteriorhodopsin (*P. Zahler/H. Sigrist**).

Bolli Reinhard: Thylakoidgebundene Polysomen aus *Chlamydomonas reinhardtii* (*A. Boschetti**).

Diezi Roland: Untersuchung von Thylakoidproteinen aus *Chlamydomonas reinhardtii* SR₃ (*A. Boschetti**).

Kempf Christoph: Modifikation des Anionentransport-Proteins der menschlichen Erythrozytenmembran mit Arylisothiocyanaten (*P. Zahler/H. Sigrist**).

Rindlisbacher Brigitte: Über die Funktion der Phospholipase A₂ in Schaeferythrozytenmembranen (*P. Zahler**).

Institut für klinische Immunologie

Lüscher Immanuel F.: Suppression der benzylpenicilloyl-spezifischen IgE Antikörperbildung in BALB/c Mäusen durch BPO-Peptide und BPO-Polyamide (*C. H. Schneider**).

Medizinisch-chemisches Institut

Hesford Francis: Studies on human erythrocyte galactosyltransferase: Solubilization, characterization, product identification and orientation of its active site in the membrane (*H. Aebi**).

Theodor Kocher Institut

Naim Hassan Youssef: Studies on Glycoprotein Ib, the Receptor for von Willebrand Factor on the Surface of Human Blood Platelets (*E. F. Lüscher**).

Université de Fribourg

Institut de Chimie Inorganique et Analytique

Bemtgen Jean-Marie: Spektroskopische Untersuchungen von Übergangsmetallkomplexen (*A. v. Zelewsky**).

Ochsenbein Ueli: Untersuchung von Ligandaustauschreaktionen am Cu(I) mit Hilfe der ⁶³Cu-, ¹³C- und ¹H-NMR.-Spektroskopie (*C. W. Schläpfer**).

Zumbrunnen Hans-Rudolf: Einfluss der Elektrodenselektivität auf die Leistung photogalvanischer Zellen im Gleich- und Wechselstrombetrieb (*A. v. Zelewsky**).

Institut de Chimie Organique

Von Büren Martin: Studien an neuen Olefin-Tetracarboxyl-eisen-Komplexen (*H.-J. Hansen**).

Institut de Chimie Physique

Cuony Bruno: Calcul de l'activité optique vibrationnelle Raman (*W. Hug**).

Klemm Urs: Beiträge zur Kenntnis der Molekül- und Elektronen-Struktur sowie Reaktivität offenschaliger organischer Kationen (*E. Haselbach**).

Institut de Chimie Physiologique

Bachmann Heini: Untersuchungen über die Struktur des Alkaptonurie-Pigmentes (*P. Portmann**).

Université de Genève

Département de chimie minérale, analytique et appliquée

Gendre Guy-Gilbert: Préconcentration d'éléments traces et leur détermination par spectrométrie de fluorescence-X à discrimination d'énergie (*W. Haerdi**).

Département de chimie organique

Agoritsas-Exarchou Athanasie: Décarboxylation oxydative des acides α -cétoniques. Modèles pour l'hydroxylation biologique (*C. Jefford**).

Blanc Jacky: Etude de la relation entre structure et réactivité lors de l'oxydation chromique des alcools secondaires (*P. Müller**).

Dreier-Weber Francine: Réactions des anions aromatiques azotés avec le chlorocarbène (*C. Jefford**).

Gandillon Gérard: Synthèse du squelette du benzvalène par addition carbénique intramoléculaire (*U. Bürger**).

Hugentobler-Nguyen-Thi Minh-Phuong: Etude des substitutions nucléophiles sur les N-alkyl-N, N-di-sulfonamides (*P. Müller**).

Phan Than Huy: Additions de dihalocarbènes aux norbornadiènes substitués: effets stériques et orbitales (*C. Jefford**).

Département de chimie physique

Braem Daniel: Etude par spectrométrie de masse de cyclohexénols et de benzoxyloxycyclohexènes. (*A. Buchs**).

Litzistorf Gilbert: Applications de méthodes d'impulsions en résonance quadripolaire nucléaire. (*E. A. C. Lucken**).

Rupp Joyce: Effets de configuration dans des composés octaédriques étudiés par résonance quadripolaire. (*E. A. C. Lucken**).

Section de Pharmacie

Nesser Jean-Richard: Nouveaux types de sucres phosphores: synthèse, propriétés spectroscopiques, en particulier RMN. $-^1\text{H}$, $-^{13}\text{C}$, $-^{31}\text{P}$ (*J. M. Tronchet**).

Pallie Kemal Deen: Synthèse et étude conformationnelle de phosphonates non terminaux d'énoses, contribution à l'étude de radicaux libres de sucres (*J. M. Tronchet**).

Département de Biochimie Médicale

Sengupta Shipra: Studies on the effect of insulin, glucagon, cGMP and cAMP on the principal lipogenic enzymes and on neoglucogenesis (*S. Rous et R. E. Offord**).

Université de Lausanne

Institut de Chimie Minérale et Analytique

Ammann Claude: Volumes d'activation et mécanismes d'échange de solvants sur des cations diamagnétiques trivalents (*A. E. Merbach**).

Kessler Jean-Etienne: Structure, stabilité et dynamique d'adduits du pentachlorure d'antimoine(V) (*A. E. Merbach**).

Meier Eric-Bernard: Synthèse et caractérisation structurale de complexes de fer(0) du tétrakis(méthylène-2,3,5,6-oxa-7-bicyclo[2.2.1]heptane (*R. Roulet**).

Monnerat André: Contribution à l'étude des mécanismes d'échange de solvants sur le Fe(III) et le Co(II) par résonance magnétique multinucléaire sous haute pression (*A. E. Merbach**).

Institut de Chimie Organique

Pilet Olivier: [2.2.2]héricène: Synthèse et réactivité (*P. Vogel**).

Ecole de Pharmacie

Mayer Joachim: Alkylpyridines ω -substituées comme modèles pour le «drug design»: synthèses, propriétés physico-chimiques et interactions intramoléculaires (*B. Testa**).

Perrissoud Daniel: Mise au point d'une méthode biologique pour la sélection de molécules hépatotropes du groupe des flavonoïdes (*B. Testa**).

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

Institut de chimie physique

Krieg Marianne: Photochimische Reaktionen mikroheterogener Phase (*T. Gäumann**).

Rothenberger Guido: Contribution à l'étude de la cinétique des réactions rapides induites par la lumière dans les solutions de surfactants formant des micelles (*M. Grätzel**).

Institut d'électrochimie et radiochimie

Furrer Marc: Effets d'empilements d'impulsions dans les mesures de radioactivité par coïncidences (*P. Lerch**).

Guerid Abdelali: Détermination absolue de la dose absorbée par calorimétrie et application à la calibration en ionométrie (*P. Lerch**).

Zahner Gérard: Contribution à l'étude des effets chimiques associés à la transition isomérique dans les composés du Technetium-95 (*P. Lerch**).

Institut de génie chimique

Dang The Mai: Etude de l'oxydation catalytique de l'éthylène dans un réacteur sans gradient stationnaire et transitoire (*A. Renken**).

Dettmer Michael: Die heterogen-katalytische Essigsäureaddition an Äthylen in einem Differentialreaktor unter stationären und instationären Bedingungen (*A. Renken**).

Université de Neuchâtel

Institut de chimie

Comba Peter: Synthetic Studies and Mechanistic Investigations of Base-Catalyzed Substitution on Some New Cobalt (III) Complexes (*W. Marty**).

Perret Daniel: Complexes peptidiques du cuivre (II) avec des acides aminés. Etudes fondées sur la phénoménologie des systèmes biochimiques (*P. Baccini**).

Saturnin Claude: Etude comparative de la fragmentation par impact électronique en ions positifs et négatifs de dérivés de l' amino-2-benzothiazole (*R. Tabacchi**).

Surer Hansruedi: Synthèse et caractérisation de quelques composés μ -oxo du titane IV (*A. Jacot-Guillarmod**).

Zuluaga-Vasco Jaime: Contribution à l'étude de la composition chimique de la pulpe de café (*Coffea Arabica L.*) (*R. Tabacchi**).

Universität Zürich

Anorganisch-chemisches Institut

Egli Urs: Bildung von Nickelwolframat durch Festkörperreaktion auf Nickeloxidflächen unterschiedlicher Orientierung (*H. R. Oswald**).

Meyer Walter Wilhelm: Die Elektronen einfacher linearer Gold(I)-Komplexe (*W. Ludwig**).

Reller Armin: Kinetisch-mechanistische Untersuchungen thermischer Zersetzungsreaktionen einkristalliner Nickel(II)-Komplexe (*H. R. Oswald**).

Vedani Angelo: Statische und dynamische Jahn-Teller-Verzerrungen in Mangan(III)- und Kupfer(II)-Verbindungen (*H. R. Oswald** und *E. Dubler**).

Organisch-Chemisches Institut

Baumgartner Konrad T.: Reaktionsverhalten von Pterinen gegenüber Ammoniak und Synthese von ^{13}C -markierten Xanthopteren (*M. Viscontini**).

Egli Huldrych: Zur Kenntnis der C,H- und C,C-Kernspinnkopplungskonstanten (*W. v. Philipsborn**) [1980].

Hofer Arnold: Chemische Synthese und Biosynthese von spezifisch isopenmarkierten Carotininen (*C. H. Eugster**).

Kisakürek, M. Volkan: A Chemotaxonomic Investigation of the Plant Families of Apocynaceae, Loganiaceae and Rubiaceae by their Indole Alkaloid Content (*M. Hesse**) [1980].

Leuenberger Christian: Via Azimine zu Triaziridinen (*A. S. Dreiding**).

Müller Peter: Neue Reaktionen mit aktivierten Chinonen: Synthese von Acridonen, Xanthonen und Thioxanthonen sowie Benzo(b)naphto(d)-pyranon-chinonen (*C. H. Eugster**).

Ott-Longoni Rita: Die Konstitution des Alkaloides Juliprosopin aus *Prosopis juliflora* A. DC. (*M. Hesse**).

Ros Hanspeter: I. Die Struktur des Alkaloides Peduncularin. II. Beiträge zur Totalsynthese von Peduncularin. (*M. Hesse**) [1980].

Staedeli Werner H.: Substituenteneffekte in der ^{15}N -NMR Spektroskopie. Pyridine, Pyrimidine, Aniline und Hydrazone. (*W. v. Philipsborn**) [1980].

Vergnani Tiziana: Neue Synthesewege zu A-Ring-Unsubstituierten Aporphinen und Proaporphinen (*A. S. Dreiding**).

Physikalisch-Chemisches Institut

Geiger Georg: Photochemie von Dimethylnitrosamin in der Gasphase (*J. R. Huber**).

Huggenberger Christian: Absorptionsspektren und Terminationskinetik kurzlebiger freier Radikale in Lösung, untersucht durch UV-Spektroskopie bei modulierter Radikalierung (*H. Fischer**).

Biochemisches Institut

Graf-Hausner Ursula: The Covalent Structure of Mitochondrial Aspartate Aminotransferase from Chicken. Identification of Segments of the Polypeptide Chain Invariant Specifically in the Mitochondrial Isoenzyme (*Ph. Christen**).

Sandmeier Erika: Chemical and Proteolytic Modifications of Mitochondrial Aspartate Aminotransferase (*Ph. Christen**).

Institut für Molekularbiologie I

Mekler Philipp: Determination of nucleotide sequences of the bacteriophage Q β genome: Organization and evolution of an RNA virus (*M. A. Billeter**).

Schamböck Anton: Studies on the structure and expression of β globin genes (*C. Weissmann**).

Institut für Molekularbiologie II

Grosschedl Rudolf: Funktionelle Analyse eines Histongen-Promotors (*M. Birnstiel**).

Kressmann Armin: Charakterisierung eines eukaryontischen Promotors durch funktionelle Analyse in *Xenopus*-Oocyten (*M. Birnstiel**).

Pharmakologisches Institut

Boshart Edith: Determination of Acetylcholine and Choline in Biological Materials using Ion Pair-High Performance Liquid Chromatography and Pyrolysis-Gas-Chromatography-Mass Fragmentography (*P. G. Waser**).

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Laboratorium für anorganische Chemie

Bachmann Jürg: Einfluss Molekularer Wirtsgitter auf Dynamische Jahn-Teller-Effekte und Spingleichgewichte bei Bahnentarteten Metalocenen (*J. H. Ammeter**).

Berner Urs René: Porphyrine und Metallporphyrine im Einflussbereich oxidischer Grenzflächen (*W. Schneider**).

Pasquier Maurice: Propriétés Coordinantes de Phosphines Cyanométhylées et Comportement du 2,11-bis(diphénylphosphinométhyle) benzo[c]phénanthrène vis-à-vis du Rhodium dans le Contexte de l'Hydrogénation Catalytique Homogène (*L. M. Vananzi**).

Vonmont Heinz: Anwendbarkeit der Zeemann-Effekt/Atomabsorption in der Komplexchemie und Spurenanalyse (*B. Magyar**).

Laboratorium für organische Chemie

Ambar Abraham: Horse liver Alcohol Dehydrogenase: Histidinol Oxidation and Mechanism of Action (*H. Dutler**).

Angst Christof: Neue hexahydroporphinoide Ligandensysteme (*A. Eschenmoser**).

Baggenstos Emil J.: 1. Synthesen von spezifischen Peptiden und deren kinetische Untersuchung als Substrate oder Inhibitoren von α -Chymotrypsin. 2. Durchführung und Analyse von δ -Chymotrypsinkatalysierten Peptidsynthesen (*H. Dutler**).

Caravatti Girogio: Zur Stereochemie von E'- und E''-Reaktionen (*A. Eschenmoser**).

Erne Daniel: Ionophore mit Selektivität für Erdalkali- und Wasserstoffionen und deren Einsatz in Flüssigmembranelektroden (*W. Simon**).

Huguenin-Virchaux Philipp N.: Untersuchung des stereochemischen Verlaufs biologischer Methylierungen mit Hilfe chiraler Methylgruppen (*D. Arigoni**).

Hungerbühler Ernst: Chirale Bausteine aus Weinsäure und Totalsynthese des Makrodiolids Colletodiol (*D. Seebach**).

Ishii Keitaro: Zur Photochemie der γ, δ -Methano- α -enone und ϵ, ζ -Methano- α - γ -dienone (*O. Jeger**).

Joos Beda: Zur Chemie einiger Antibiotica (*W. Keller**).

Kaiser Hans Peter: Zur Struktur von Elaiophylin, Niphitricin A und B und anderen Makrolidantibiotika (*W. Keller**).

Locher Rita M.: Carbonylverbindungen mit sterisch geschützter Carbonylgruppe und deren Verwendung bei Aldolreaktionen, Michaeladditionen und d⁴-Alkylierungen (*D. Seebach**).

Ofner Silvio: Synthese eines Isobakteriochlorins und eines C, D-Tetradehydrocorrins (*A. Eschenmoser**).

Pfenninger Max H.: Herstellung von difunktionalisiertem Äthanoadamantan und Diamantan sowie von Methylenverbindungen der Typen Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan, -[5.2.1.1^{2,6}]undecan und -[5.3.1.1^{2,6}]dodecan (*C. Ganter**).

Riediker Martin: Cycloadditionen substituierter Heteropolylene mit unaktivierten, olefinischen Doppelbindungen (*O. Jeger**).

Sommerauer Hans: Kleinrechnerprogramm zur Abschätzung der ¹³C-NMR chemischen Verschiebung mit Hilfe von Additivitätsregeln (*J. T. Clerc**).

Summermatter Walter: Beitrag zur Partialsynthese von Pseudomonsäuren (*C. Ganter**).

Villiger Alois J.: Über den Einsatz von Lithiumcarriern in stromlosen Transportexperimenten und die Wechselwirkung von Kationen mit Chromoionophoren (*W. Simon**).

Weller Thomas: Sechsringanellierungen mit 4-Nitrobutyrylchlorid und Versuche zur Synthese des Lycorin- und trans-Dihydrolycoricingerüstes (*D. Seebach**).

Laboratorium für Biochemie I

Kreis Thomas Erhard: Organisation und Funktion der Mikrofilamentbündel von Fibroblasten, untersucht durch Mikroinjektion von fluoreszierend markierten Proteinen (*W. Birchmeier**).

Loetscher Hans-Rudolf: Rolle von Peroxiden und Pyridin-Nukleotiden im mitochondrialen Ca²⁺-Abgabesystem (*Ch. Richter**).

Trüeb Beat: Veränderungen des Kollagens bei Diabetes Mellitus (*K. H. Winterhalter**).

Laboratorium für Biochemie II und IV

Bürkli Arne: Rotationsbewegung und Flexibilität der Calcium, Magnesium-abhängigen ATPase des sarkoplasmatischen Retikulums: eine dynamische Absorptionsanisotropieuntersuchung an protein-gebundenem Eosin (*R. J. Cherry**).

Hosang Markus: Phlorizin derivatives as photoaffinity labels of the Na⁺, D-glucose transporter in brush border membranes (*G. Semenza**).

Technisch-Chemisches Laboratorium

Berger Jan: Grundlagen des Stoffaustausches in einer Flüssig/Flüssig-Sprühkolonne (*S. Hartland**).

Dimmler Andreas: Beitrag zur Synthese von chiralen polymergebundenen Phosphinoxiden (*P. Rys**).

Doggweiler Hans: Synthese von Modellverbindungen zum Studium der Wirkungsweise polyfunktioneller Katalysatoren (*P. Rys**).

Gisler Markus: Die phasentransfer-katalysierte Sulfodechlorierung von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (*H. Zollinger**).

- Hälg Paul:** Asymmetrische Hydroformylierung mit [PtCl(SnCl₃)(DIOP)] (P. Pino*).
- Hürlimann Hans P.:** Zur rheologischen Deutung des Schmelzbruchs hochpolymerer Schmelzen bei verschiedenen Formen des Düsenlaufes (W. Knappe*).
- Klaus Roland:** A Computer-Based Methodology for Regression and Experimental Design with Nonlinear Algebraic and Ordinary Differential Equation Multi-Response Models (D. W. T. Rippin*).
- Krebs Peter:** Über das enantiomer-differenzierende Verhalten polymergebundener chiraler Phosphinoxide (P. Rys*).
- Milisavljevič Bogdan:** Influence of various solvents on the crystallization kinetics of resorcinol (J. R. Bourne*).
- Mühlhaupt Rolf:** Sterospezifische Polymerisation von α -Olefinen mit basenmodifizierten MgCl₂/TiCl₄/AlR₃-Katalysatoren (P. Pino*).
- Orr Nigel H.:** Modelling a Xylene Isomerisation Reactor and its Optimisation within a Para-Xylene Plant (D. W. T. Rippin*).
- Raible Thomas:** Deformationsverhalten von geschmolzenem Polyäthylen im Zugversuch bei grossen Gesamtdehnungen (J. Meissner*).
- Rufer Dieter:** Mizellarkatalyse bei Azokupplungen (P. Rys*).
- Schönhausen Urszula:** Anwendung des Kerr-Effektes zur Konformationsanalyse: konformationelle Eigenschaften von isotaktischem und ataktischem Poly(t-butylvinylketon) (P. Pino*).
- Schwarz Georg:** Untersuchung der Vermischung durch Diffusion in einem Rohrreaktor (J. R. Bourne*).
- Steinmann Alfred:** Polyamide aus unsymmetrischen Dicarbonsäuren: Synthese und Eigenschaften (P. Pino*).
- Stringaro Jean-Paul:** Modellierung der Kinetik der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxid mit Ammoniak an einem oxidischen Katalysator (G. Gut*).
- Ugarcic Milan:** Hydrodynamik und Stoffaustausch in Sprüh- und gepulsten Siebbodenkolonnen (S. Hartland*).
- Weber Rudolf U.:** Zwei Beiträge zur Chemie von Aromatischen Diazoverbindungen:
1. Zum Mechanismus der aprotischen Diazotierung mit Alkylnitriten.
 2. Die Hydrolyse von 4-Chlor-2-nitro-benzoldiazoniumionen. (H. Zollinger*).
- Laboratorium für Physikalische Chemie**
- Brunner Peter:** ¹⁴N Doppelquanten Kernresonanz im Festkörper (R. R. Ernst*).
- Dschen Tsing:** Die Fünfringradikale C₅F₅[•] und C₅H₅[•] – Eine Studie mit der ESR-Spektroskopie (Hs. H. Günthard*).
- Felder Peter:** Anwendung von Molekularstrahlmethoden bei matrixspektroskopischen Konformations-Untersuchungen (Hs. H. Günthard*).
- Gans Werner:** Ein quantenmechanisches Modell für das thermische Rauschen (H. Primas*).
- Good Hanspeter:** Beitrag zur Fluoreszenzzerfallsspektroskopie (U. P. Wild*).
- Müller Eberhard:** Quantenmechanische Bemerkungen zur Thermodynamik (H. Primas*).
- Müller-Herold Ulrich:** Chemisches Potential, Reaktionssysteme und Algebraische Quantenchemie (H. Primas*).
- Raggio Guido:** States and Composite Systems in W*-Algebraic Quantum Mechanics (H. Primas*).
- Rakoczi Ferenc:** Radicals in the Gaseous Phase Reaction of Ozone with Small Olefins: Microreactor-Matrix-ESR Spectroscopy (Hs. H. Günthard*).
- Rudin Markus:** Über die elektronische Struktur von vierfach koordinierten low spin Kobalt (II) Schiff Base Komplexen – Eine Einkristall EPR/ENDOR Untersuchung an N,N'-Äthylenbis(acetylacetonatiminato)Co(II), Co(acacen) (Hs. H. Günthard*).
- Institut für Lebensmittelwissenschaft**
- Laboratorium für Chemie, Technologie und Bodenkunde**
- Böhringer Hans-Rudolf:** Untersuchung des oralen Abbaues und der Kariogenizität von Stärke bei der Ratte (H. Neukom*).
- Hauri Jürg:** Der Einfluss verschiedener Herstellungsverfahren auf die Haltbarkeit walzengetrockneter Getreideflocken (H. Neukom*).
- Waibel Robert:** Isolierung von exo- α -L-Arabinofuranosidasen, ende- β -(1,4)-Xylanasen und Polygalacturonasen aus Handelspräparaten mittels Affinitätschromatographie (H. Neukom*).
- Institut für Molekularbiologie und Biophysik**
- Roder Heinrich:** Interne Mobilität in Proteinen unter Nativen und Denaturierenden Bedingungen: Untersuchung von Trypsin Inhibitoren mit spektroskopischen Methoden (K. Wüthrich*).
- Wirz Beat:** Totalsequenz der Thermophilen Lactatdehydrogenase aus Bacillus Stearothermophilus (H. Zuber*).
- Institut für Kristallographie und Petrographie**
- von Ballmoos Roland:** Silikatchemische Anwendungen der ¹⁸O-Markierungsmethode (W. M. Meier*).
- Gramlich Rahel:** Strukturparameter in Zeolithen der Mordenitfamilie (W. M. Meier*).
- Villars Pierre:** Koordinationsverhalten und Strukturaufbau in binären Legierungen (K. Girgis*).
- Photographisches Institut**
- Decker Josef:** Lichtstreuung und Verteilung der inneren Beleuchtung in elektrographischen ZnO-Schichten (W. F. Berg*).
- Institut für Toxikologie**
- Brocker Erich R.:** Interaktion des Fungizides Maneb mit einigen Kationen in Vivo – Ein Beitrag zur Aufklärung der embryotoxischen Mechanismen der Äthylenbisdithiocarbamate (Ch. Schlatter*).
- Institut für Gewässerschutz und Wassertechnologie**
- Wetzel Joseph:** Identifikation der Parameter eines Modells für den Sauerstoffhaushalt eines Fließgewässers (J. Ruchti*).

Angewandte Chemie / Chemie-Ingenieurwesen

Zur Rolle der Chemie in der Qualitätssicherung von Materialien

Heinrich Merz

LGZ Landis & Gyr Zug AG, CH-6300 Zug

Abstract

Quality and reliability assurance in the practical use of materials can only be guaranteed, if their long time behaviour is well-known. Field tests and the model experiments are not sufficient: basic knowledge in physics and especially in chemistry of these materials must help to predict possible failures. A system has been developed to find out chemical and physical reaction mechanisms, equilibria and also interactions between different materials and between materials and the environmental influences during fabrication, transports and use of the products.

1. Einführung

Einhalten und Sichern eines bestimmten Qualitätsniveaus der erzeugten Endprodukte ist zu einer harten Überlebensfrage für viele Industrieunternehmen und Gewerbebetriebe geworden:

- Die Konkurrenzsituation übt einen enormen Druck auf die Erzeugerkosten aus.
- Jahrzehntelange Bemühungen um Rationalisierung haben deren ausschöpfbare Reserven stark vermindert; davon sind auch Neu- und Weiterentwicklungen von Anfang an betroffen.
- Die Produkthaftpflicht belastet die Kosten ebenfalls und engt den Handlungsspielraum noch weiter ein.

Im Umfeld dieser wirtschaftlichen Aspekte ergeben sich auch schwerwiegende Einflüsse auf Auswahl und Qualitätssicherung der eingesetzten Materialien. Die Verkleinerung des Volumens vieler Apparate, Geräte und weiterer Produkte vermindert die Materialprobleme im elektronischen Zeitalter keineswegs, sie verlagert sie höchstens in andere Problembereiche. Ein äusserst schwerwiegender Fragenkomplex ist in diesem Zusammenhang die *Einsatzzuverlässigkeit der Materialien*. Die Zuverlässigkeit enthält per definitionem die Zeit als Kriterium [1]; für den Einsatz der Materialien bedeutet dies die Beibehaltung bestimmter Eigenschaften während einer vorgegebenen, meist verhältnismässig lang bemessenen Zeitdauer. Garantien über die Einsatzzuverlässigkeit von Materialien abgeben heisst somit:

- für die Langzeitstabilität ihrer Eigenschaften eintreten und, als unabdingbare Voraussetzung dafür:
- Verständnis und Vorhersage des Materialverhaltens beherrschen.

Die Einsatzzuverlässigkeit von Materialien sicherstellen ist kein ausschliesslich mathematisch-statistisches Problem [2]: Es reicht nicht aus, quantitativ festzustellen,

dass bzw. wieviel Material ausfällt, sondern vor allem *warum* sein Verhalten nicht befriedigt. Nur die ausreichende Kenntnis möglicher *Ausfallursachen* befähigt den Materialprüfer, das Langzeitverhalten mit einiger Sicherheit vorauszusagen; allerdings müssen dabei auch die Einsatzbedingungen klar festgelegt sein (auch diese Einschränkung ist bekanntlich in der Definition der Zuverlässigkeit enthalten).

2. Verständnis und Vorhersage des Materialverhaltens

Mögliche Ausfallursachen von Materialien vorauszusehen, die unter bestimmten Einsatzbedingungen arbeiten, setzt eingehende Kenntnisse des Materialverhaltens unter eben diesen Einsatzbedingungen voraus. Diese Kenntnisse lassen sich durch *Versuche* erwerben. Dabei taucht aber sofort ein sehr ernstes Problem auf: die *Versuchsdauer*. Einsatzzeiten von 15...25 Jahren sind für viele Materialien keine Seltenheit; dies leisten heute nicht mehr nur metallische Werkstoffe, sondern durchaus auch Kunststoffe und organische Schmierstoffe, die gefühlsmässig «Problematischen» unter den langzeitverlässigen Materialien. Berücksichtigt man dazu noch beschränkt repetitives Vorgehen (Evaluationsfehler/Lernprozesse), ergeben sich unhaltbare Versuchszeiten. Die Abhilfe ist meist rasch bei der Hand: Versuchsbeschleunigung unter Verschärfung der Einsatzbedingungen (z.B. Erhöhung der Temperatur, der Belastung usw.). Die daraus gewonnenen Erkenntnisse sind natürlich nicht mehr voll repräsentativ für das Materialverhalten unter nicht verschärften Einsatzbedingungen und voller Lebensdauer, das nimmt man als Risikofaktor in Kauf. Wobei darauf hinzuweisen ist, dass eine Verschärfung der Einsatzbedingungen gar nicht immer eine stärkere Materialbelastung zur Folge hat, sondern auch Umkehreffekte möglich sind (z.B. Passivierungseffekte, Grenzschmierung/hydrodynamische Schmierung usw.). Die grosse Unbekannte ist das *Ausmass des Verlustes* an Repräsentativität. Hier muss nun detailliertes Wissen über die Materialeigenschaften helfen, diesen Verlust so klein wie möglich zu halten: *chemisches und physikalisches Grundlagenwissen*. Sobald gewisse Grundwerte überschritten werden wie etwa die Aktivierungsenergie einer bestimmten Reaktion oder auch die Störung eines Gleichgewichtes, müssen a priori unbrauchbare Versuchsergebnisse in Kauf genommen bzw. umgekehrt die Versuchsbedingungen schon in der Planungsphase den

chemischen und physikalischen Gesetzmässigkeiten angepasst werden. Insbesondere betrifft dies folgende Gebiete:

- Chemische und physikalische Reaktionsmechanismen
- chemische und physikalische Gleichgewichte
- Wechselwirkungen von Materialien
 - mit Elementen der Verarbeitungsverfahren
 - mit anderen Materialien des Anwendungssystems
 - mit der Umwelt.

Ausführliche Definitionen und Umschreibungen sowie allgemeine Beispiele sind andernorts beschrieben worden [2]; in den nachfolgenden drei Abschnitten werden einige chemisch orientierte Beispiele angeführt.

3. Chemische Reaktionsmechanismen bei Materialien

3.1 Reversible Schwellenwerte

- *Definition:* Entsprechende Zustands- und Eigenschaftsänderungen halten so lange an, wie die Beanspruchung den entsprechenden kritischen Schwellenwert überschreitet; nach Rückgang der Beanspruchung wird der Ausgangszustand wieder erreicht.
- *Bei natürlich passiven Systemen* wie zum Beispiel 18/8-Cr/Ni-Stahl heilen Verletzungen der passivierenden Oxydschicht von selbst aus. Dabei wächst die Oxydschicht unter normalen atmosphärischen Bedingungen ohne fremde Hilfe. Störungen bei diesem Ausheilprozess können auftreten, wenn sehr schnelle Adsorptionsvorgänge (z. B. in wässrigen Medien) auftreten.
- *Redoxpotential bei Metallen:* Redoxvorgänge sind an bestimmte pH-Werte gebunden und stellen reversible Prozesse dar.

Beispiele:

- *Armierungseisen* wird im Beton automatisch vor Korrosion geschützt, weil der Zement im Beton einen sehr hohen pH-Wert (ungefähr 11) erzeugt; teilweise können sogar vorhandene Rostschichten aufgelöst werden. Störungen dieses Redoxvorganges können bei Verwendung chloridhaltiger Beigaben zum Mörtel entstehen (z. B. Frostschutzmittel).
- *Die gleichzeitige Phosphatierung* von Eisen und Zink am gleichen Bauteil ist im normalen Bad nicht möglich, weil ihre Redoxpotential zu stark unterschiedlich ist: Zink würde aufgelöst. Die Zugabe von Fluoridionen ins Phosphatierbad ergibt einen Eisenfluoridkomplex, dessen Potential sehr nahe bei demjenigen von Zink liegt. Auch die Anwendung von metallischem Nickel bewirkt die gleiche Erscheinung. Auf diese Weise ist die gleichzeitige Phosphatierung von Stahl- und Zinkdruckgussteilen am gleichen Baugruppensystem möglich.

3.2 Irreversible spontane Schwellenwerte

- *Definition:* Entsprechende Zustands- und Eigenschaftsänderungen werden ausgelöst, sobald die Be-

anspruchung den kritischen Schwellenwert überschreitet; auch nach Absinken der Beanspruchung unter den kritischen Schwellenwert ist – ohne eigentliche Systemänderung – keine Rückkehr in den Ausgangszustand möglich.

- Hierzu zählt die *Aggressionschwelle bei natürlicher Korrosion:* Sobald die Korrosion einmal eingesetzt hat, läuft sie im gleichen System irreversibel weiter. Ansatzpunkte sind vor allem Kanten an Bauteilen, Kapillarspalten, raue Oberflächen und Korrosionskeime wie zum Beispiel Flugrost.
- *Verletzung einer künstlich gebildeten Schutzschicht:* Das Durchbruchpotential einer künstlich gebildeten Schutzschicht wie zum Beispiel einer Passivierung einer Phosphat- oder Nickelschicht stellt einen irreversibel spontanen Schwellenwert dar: die Verletzung einer solchen Schutzschicht löst eine heftige Korrosion an der Durchbruchsstelle aus, unter Umständen sogar Lochfrasskorrosion.
- *Spröbruch bei Unterkühlung* tritt bei Kunststoffen relativ häufig ein, besonders bei amorphen Thermoplasten, wenn sehr tiefe Temperaturen auftreten. Spezielle stark gefährdet sind Folien.
- *Für die Transparenz von Thermoplasten* ist amorphe Struktur Voraussetzung. Amorphe Thermoplaste, die leicht kristallisieren, können bei höherer Einsatztemperatur eine sogenannte Nachkristallisierung erfahren und dabei ihre Transparenz verlieren.

3.3 Irreversible kumulative Schwellenwerte

- *Definition:* Entsprechende Zustands- und Eigenschaftsänderungen werden ausgelöst, sobald das Beanspruchungs/Zeit-Integral einen kritischen Wert erreicht; auch hier gibt es ohne spezielle Massnahmen (d. h. ohne gezielte Strukturänderung bzw. Systemänderung) keine Rückkehr in den Ausgangszustand.
- *Bedeutung:* Die weitaus meisten unbeabsichtigten Veränderungen bei Materialien und mechanischen Bauteilen folgen den Gesetzmässigkeiten dieser dritten Gruppe; die dazugehörigen Zustandsänderungen sind daher dem irreversiblen kumulativen Schwellenwert zuzuordnen. Eine besonders gefährliche Eigenheit dieses irreversiblen kumulativen Schwellenwertes besteht darin, dass er auch anlässlich einer verhältnismässig sehr geringen Beanspruchung erreicht werden kann; normalerweise erwartet man gefühlsmässig keine Änderung bei so kleinen Beanspruchungswerten!
- *Praktisch alle Alterungsprozesse von Werkstoffen* verlaufen irreversibel kumulativ bezüglich der Beanspruchung. Hierbei kann es sich um ganz verschiedene Ursachen handeln wie zum Beispiel:
 - chemischer Abbau und Umwandlungsprozesse
 - kristallographische Umorientierungs- und Ausscheidungsprozesse

physikalische Lockerungs- und Zerrüttungsprozesse.

Den werkstofftechnischen Alterungsprozessen muss intensive Beachtung geschenkt werden, wenn für eine entsprechende Zuverlässigkeit der Werkstoffe oder der daraus gefertigten mechanischen Bauteile garantiert werden soll. Als praktisches Beispiel sei hier auf die Alterung von Kunststoffen hingewiesen; Abb. 1 zeigt die Abnahme der Zugschlagzähigkeit von Polyamid 6.6 mit 30% Glaskugelanteil in Funktion von der Auslagerungsdauer bei verschiedenen Temperaturen: der Verlauf der Kurven zeigt deutlich die Inkubationszeit (die sich übrigens mit zunehmender Temperatur verkürzt) und den Steilabfall sowie das Umbiegen auf das Niveau der Restfestigkeit.

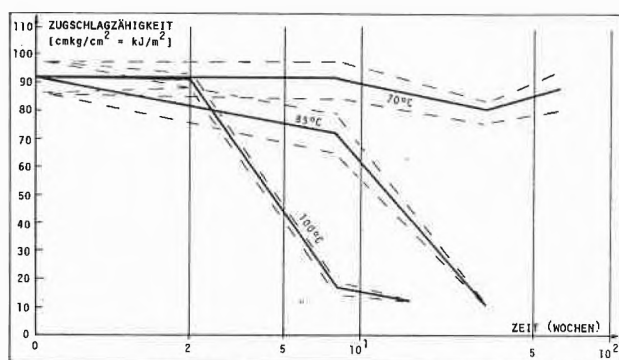


Abb. 1: Alterung von Kunststoffen: Abnahme der Zugschlagzähigkeit von Polyamid 6.6 mit 30% Glaskugelanteil

- Die *Zeitstandfestigkeit* von *Thermoplasten* und plastischen Klebern nimmt im Laufe der Zeit ab; die rheologischen Eigenschaften dieser Werkstoffgruppe führen zu diesem Verhaltenstyp. Um vor unliebsamen Überraschungen sicher zu sein, müssen die Einsatzbedingungen so bemessen werden, dass die Inkubationszeit angemessen länger ist als die Einsatzzeit. Hierbei ist speziell auf den Temperatureinfluss zu achten: mit zunehmender Temperatur sinkt die Zeitstandfestigkeit stark ab.
- *Langzeiteinfluss höherer Temperaturen*: führt häufig zu Schädigungen der Bauteile schon weit unterhalb der an sich zulässigen Einsatzgrenzen für die entsprechenden Kunststoffe. So zeigte eine Spulenisolation aus Polyäthylen bereits Risse nach einer Auslagerung von neun Monaten bei 55°C. Ein anderes Bauteil aus Polyacetal zeigte ebenfalls Rissbildung nach einer Auslagerung von 920 Tagen bei 85°C. Eine Polypropylenumspritzung von einem Kondensator versprödete innerhalb von zwei Jahren bei 100°C.
- Auch die *Stabilisierung metastabiler Systeme* ist ein Vorgang, der den Gesetzen des irreversiblen kumulativen Schwellenwertes folgt. Alle metastabilen Systeme tendieren danach, in den stabilen Zustand überzugehen wie zum Beispiel die Graphitierung von Eisenkarbiden in Gusseisen. Allerdings können dabei sehr

große Zeitkonstanten bei normalen Einsatzbedingungen auftreten, so dass die praktische Verwendung solcher metastabiler Systeme durchaus möglich wird.

- *Interkristalline Korrosion* wird bei:
 - rosticherem Stahl durch Karbidausscheidungen längs der Korngrenzen verursacht. Sie führt zu einem plötzlichen Strukturzerfall des Bauteiles wegen elektrolytischer Korrosion durch Elementbildung (unterschiedliche Chromkonzentration);
 - Zink durch geringste Spuren von Verunreinigungen gewisser Metalle hervorgerufen. Besonders gefährlich sind Zinn, Cadmium und Aluminium, ferner aber auch Eisen und Kupfer.
- *Lochfrasskorrosion* tritt auf, wenn die Deckschicht edler, d. h. positiver in der Spannungsreihe ist als das Grundmaterial. In dieser Hinsicht sind zum Beispiel Nickelschichten auf Eisen (Stahl) stark gefährdet, sobald die Schicht auch nur geringfügig verletzt wird.
- *Unterrostung von Korrosionsschutzschichten* ist ein Schulbeispiel für die irreversible kumulative Schadenentwicklung; sie tritt auf, wenn auf den Stahlteilen:
 - Korrosionskeime vor Aufbringen der Schutzschichten nicht entfernt werden;
 - aggressive Medien vor allem in Salzform auch nur partiell eingeschlossen werden
 Die notwendige Feuchtigkeitzufuhr ist sichergestellt, da keine Korrosionsschutzschicht absolut gasdicht schliesst. Der Korrosionsfortschritt wird häufig bis kurz vor einer Katastrophe nicht bemerkt.
- Auch der *Abbau von Lackschichten* (z. B. durch Freibewitterung oder intensive Bestrahlung) und das Ausbleichen von Farbstoffen (Gewebe, Kunststoffe, Lacke) folgt den Gesetzen des irreversiblen kumulativen Schwellenwertes.
- *Deckschichtbildung auf elektrischen Kontakten*: Je nach Kontaktwerkstoff und Zusammensetzung der Umgebungsluft bilden sich mehr oder weniger schnell Deckschichten aus, die den Übergangswiderstand erhöhen. Der Schwellenwert ist dann erreicht, wenn die ganze Kontaktfläche bedeckt oder die Schicht so dick geworden ist, dass der Widerstand extrem ansteigt. Selbst stark vergoldete Kontakte sind von dieser Erscheinung in unserer stark belasteten Stadt- und Industrielatmosphäre berührt (vgl. Abb. 2).
- An verzinnnten Steckkontakten wird häufig *Reibkorrosion* als Folge von Vibrationen beobachtet. Abhilfe kann durch eine geeignete Grenzflächenschmierung gebracht werden.

4. Chemische Gleichgewichtsprobleme bei Materialien

Fast in allen Bauteilsystemen und Materialanwendungen, speziell Werkstoffkombinationen, treten bestimmte chemische und/oder physikalische Gleichgewichtszustände auf, deren Stabilisierung von grösster Wichtigkeit für die Erzielung einer hohen Zuverlässigkeit ist. Es lohnt

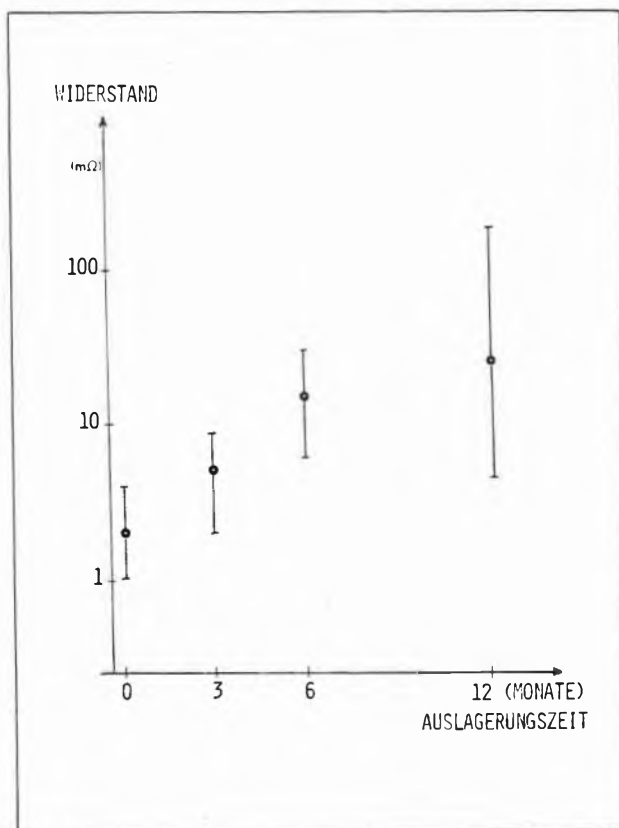


Abb. 2: Deckschichtbildung beziehungsweise Ablagerung auf 8μ dick vergoldeten Stäben aus Zinnbronze: Zunahme des Übergangswiderstandes.

sich deshalb, allfälligen Störungsquellen für die Erhaltung solcher Gleichgewichte nachzuspüren und sie auszuschalten. Bevor einzelne Beispiele angegeben werden, soll hier eine Definition und allgemeine Umschreibung des Begriffes vorangestellt werden: Zwei Stoffarten oder Werkstoffzustände befinden sich hinsichtlich ihrer Menge im Gleichgewicht; dieses Gleichgewicht wird durch systemfremde Einflüsse von aussen, zum Beispiel durch ungewolltes Einschleusen einer dritten Substanz, in Richtung auf eine Seite verschoben. Gefährlich werden solche Störungen von Gleichgewichten, wenn sie unvermutet und zunächst unbemerkt eingeleitet werden. Als mehr theoretisches Beispiel sei angeführt: In einer Lösung befinden sich Silber- und Chloridionen mit ausgefälltem Silberchlorid im Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht wird gestört durch Beigabe von Cyanidionen, die eine Auflösung des Silberchlorides bewirken unter Bildung von löslichen Silbercyanidionen. Als physikalisches Beispiel sei das Mahlungsgleichgewicht erwähnt: jedes Metall hat seine artspezifische kleinste Korngrösse, bei der sich der Zerkleinerungsprozess mit dem Verschweissungsprozess (z. B. in einer Kugelmühle) das Gleichgewicht hält.

– Ein ganzer Komplex von Gleichgewichtsstörungen umfasst die gesamten *Entmischungerscheinungen* speziell bei der Werkstoffherstellung. So kann es etwa zur

Sedimentation bei gefüllten Giessharzen kommen: der pulverförmige Füllstoff sinkt während des Aushärtungsvorganges ab und kann inhomogene Werkstücke bezüglich des Ausdehnungskoeffizienten, der Wärmeleitfähigkeit und der Schlagzähigkeit ergeben. Korngrösse und Verhältnis des spezifischen Gewichtes von Füllstoff zu Harz müssen sorgfältig ausgewählt werden, um die Entmischung weitgehend zu verhindern. Auch die Topf- bzw. Aushärtezeit sowie die Viskosität des Harz/Härtergemisches spielen hier eine wesentliche Rolle.

- *Schwefelausdünstungen aus Elastomeren* greifen Kupfer und seine Legierungen sowie Silber und teilweise auch Eisen an. Bauteile aus Elastomeren müssen daher ausreichend getempert werden; eine Nachprüfung auf genügende Stabilität wird so durchgeführt, dass Elastomerteile auf Kupfer oder Silber während ein, zwei oder vier Tagen bei 100°C ausgelagert werden.
- *Verletzung von Passiv- und Deckschichten* bedeutet generell folgenschwere Gleichgewichtsstörungen: Soweit Deckschichten nicht selbstheilend sind (reversibler Fall), stellt sich meist eine übersteigerte Korrosionswirkung ein (z. B. Lochfrass). Wo die Gefahr einer mechanischen Beschädigung besonders akut ist, sollte der Verzicht auf eine Korrosionsschutzschicht und die Inkaufnahme der Flächenkorrosion geprüft werden.
- *Opferanoden* bedeuten ein erzwungenes Korrosionsgleichgewicht zugunsten eines besonders zu schützenden Objektes (z. B. Heizöltank oder Schiffsrumpf). Der Abbau der Opferanode muss jedoch ständig überwacht werden, ebenso die Übergangswiderstände der Verbindungsleitungen, sonst können unter Umständen Umkehreffekte eintreten.
- Gefährliche Korrosionen können sich auch bei der *Be-tauung von Transportgütern* einstellen, wie sie zum Beispiel beim Einbringen grosser Transporteinheiten (Lastwagen, Eisenbahnwagen) aus winterlicher Kälte in beheizte Entladestationen auftritt. Die Feuchtigkeit dringt vorzugsweise in die Kapillarspalten von aufgewickelten Stahlbändern ein und führt dort zu starker Korrosion.

5. Chemische Wechselwirkungen von Materialien

5.1 Chemische Wechselwirkungen von Materialien mit Elementen der Verarbeitungsverfahren

- *Umschreibung*: Reaktionen eines zu verarbeitenden Werkstoffes mit Werkzeugen, Formen usw. während des Umformungsprozesses oder mit Hilfsstoffen, die zur Verarbeitung herangezogen werden. Hierzu könnten auch diejenigen Eigenschaften gezählt werden, die speziell bei der Verarbeitung der Werkstoffe diesen eingepreßt werden.
- *Störungen* können sich vor allem ergeben:
 - wenn Hilfsstoffe zum Beispiel für die Reinigung von montagefertigen Teilen gewechselt werden,

- wenn Maschinen oder Werkzeuge, Formen usw. neu konzipiert werden,
 - wenn neues Personal mangelhaft instruiert wird,
 - oder auch bei der Einführung neuer Behandlungsverfahren usw.
- *Giessharz-Aushärtungsbedingungen:* Beim Vergiessen einer Kleinmotorspule mit Giessharz traten Schwierigkeiten wegen Luftblasenbildung auf; die Viskosität des Harz/Härter-Gemisches war zu niedrig. Aus diesem Grund wurde die Aushärtungstemperatur abgesenkt, dadurch konnte das Harz nicht mehr richtig aushärten, die Mischung blieb teilweise fließfähig und lief später aus.
 - *Wahl eines geeigneten Reinigungsmittels:* Für Teile aus ABS (Akryl-Butadien-Styrol) musste ein Reinigungsmittel bereitgestellt werden, das Spuren von Silikonöl sicher entfernt. Die Wahl fiel notgedrungen auf Freon mit elf Prozent Azeton, weil nur so das Silikonöl sicher entfernt werden konnte. Bei einer Tauchzeit von zwei Minuten erfolgte jedoch ein deutlicher Angriff des Reinigungsmittels am Kunststoffbauteil bei 40 °C; bei 20 °C erfolgte dagegen kein Angriff mehr. Für Reinigungsoperationen ohne die Auflage, Silikonöl entfernen zu müssen, würde Freon ausreichen.
 - *Bearbeitungsmittel* für die spanabhebende Formgebung metallischer Bauteile enthalten meist Chlor- und Schwefelverbindungen. Diese müssen nach Fertigstellung des Bauteiles sorgfältig entfernt werden, sonst kommt es später, eventuell sogar erst sehr viel später zu unerwünschten Korrosionen. Besonders gefährdet sind *Aluminium und seine Decoltagelegierungen*, bei denen chloridhaltige Bearbeitungsmittel interkristalline Korrosion auslösen können.
 - *Spanbrecherzusätze zu Aluminiumdecoltagelegierungen:* setzen das Korrosionsniveau der Legierung grundsätzlich, jedoch unterschiedlich stark herab: Cadmium relativ schwach, Blei und Kupfer mittelstark, Blei mit Wismut neben Kupfer sehr stark. Korrosionsbeständigkeit und Zerspanbarkeit sind gegenläufige Eigenschaften. Je nach Anforderungen ist der Legierungstyp mit dem tiefsten gerade noch zulässigen Korrosionsniveau zu wählen.
 - Auch *Reinigungsprozesse an Metallteilen:* können zu unliebsamen Wechselwirkungen führen, indem die Entblössung der Oberfläche von allen natürlichen Schutzschichten (im Extremfall sogar von den Oxydschichten) diese Bauteile intensiv reaktionsfähig macht. Dies wird häufig direkt angestrebt, um anschließende Passivierungsbehandlungen effektvoller zu gestalten; es kann jedoch auch gefährlich werden, wenn es unbeabsichtigt und unkontrolliert geschieht oder wenn zum Beispiel die zu waschenden Teile zu lange in chlorierten oder fluorierten Reinigungsflüssigkeiten gelagert werden, die instabil geworden sind: solche instabilen Reinigungsflüssigkeiten können durch Säureabspaltung zu einem chemischen Angriff auf das Reinigungsgut führen.

5.2 Chemische Wechselwirkungen von Materialien mit anderen Materialien des Anwendungssystems

- *Umschreibung:* Als Werkstoffwechselwirkungen kann das Gebiet bezeichnet werden, das miteinander unverträgliche Werkstoffe umfasst, die sich zum Beispiel gegenseitig korrodieren oder die Festigkeit beeinträchtigen usw. Ein spezieller Fall betrifft verdeckte Kompensationseffekte (z. B. von verschiedenen Alterungseffekten), die eine bestimmte Werkstoffkombination auszeichnen. In diesem Fall darf keine der Komponenten ausgewechselt werden, ohne dass das Gesamtsystem sorgfältig untersucht wird.
 - *Änderungen an Werkstoffsystemen können Störungen* ergeben wie zum Beispiel:
 - Ersatz eines Werkstoffes durch einen andern, zum Beispiel Kunststoff ersetzt Metall und ergibt nun Schwierigkeiten wegen Ausdünstungen.
 - Es ergeben sich völlig neu auftretende Korrosionsverhältnisse.
 - *Weitere Störungen* sind möglich durch den Einfluss spezifischer Werkstoffeigenschaften wie zum Beispiel:
 - mangelhafte Verträglichkeit allgemein; dies spielt zum Beispiel eine sehr grosse Rolle bei der «Konstruktion» von Verbundwerkstoffen.
 - Ausdünstungen von Kunststoffen, die andere Kunststoffsorten oder auch Metall angreifen können; bekannt ist auch der sehr nachteilige Einfluss von Kunststoffausdünstungen auf Silikonschmierstoffe.
 - Bei der *Kombination Kupfer/Polyacetal* kann in gewissen Fällen die Wärmestabilität des Kunststoffes durch katalytisch beschleunigte Alterungsvorgänge stark herabgesetzt werden. Ein Beispiel wird gezeigt, wo eine Nockenscheibe aus Polyacetal mit einem Kern aus Messing während zwei Jahren bei 75 °C gehalten wurde; ringsum den Kern sind zahlreiche Risse im Polyacetal entstanden.
 - *Verbundwerkstoffe* weisen die jeweils günstigen Eigenschaften zweier oder verschiedener Werkstoffe wie zum Beispiel Metall/Kunststoff auf, ohne dass die ungünstigen Eigenschaften ebenfalls kumuliert werden. In den meisten Fällen entstehen dabei ausgesprochen anisotrope Werkstoffe durch Sandwichtaufbau oder Einlagerung von Fasern. Die Konstruktion der Bauteile muss diesem Umstand Rechnung tragen.
 - Auch die *Kombination verschiedener Kunststoffe* miteinander kann in Ausnahmefällen, d. h. zum Beispiel bei direktem Kontakt an einer grösseren Fläche zu gegenseitiger Beeinträchtigung oder sogar zur Auflösung durch flüchtige Anteile des anderen Werkstoffes führen. Beispiele für miteinander nicht verträgliche Kunststoffe sind etwa:
 - Akryl-Styrol mit Polyacetal
 - Phenodur mit Polyacetal
 - Phenodur mit Polykarbonat.
- Polyacetal und Polykarbonat werden stark in Mitlei-

denschaft gezogen, wenn sie sechs Monate bei 100°C ausgelagert werden.

- *Kunststoffausdünstungen im geschlossenen Apparat* können andere Kunststoffe zufolge Anreicherung in dieser Mikroatmosphäre angreifen, auch zu starker Korrosion von Metallen, vor allem bei Kupfer und seinen Legierungen sowie Zink führen.
- *Aluminiumgehäuse mit Kupferneten* müssten eigentlich vom elektrochemischen Standpunkt aus als absolut unzulässig qualifiziert werden. Diese Kombination funktioniert jedoch korrosionstechnisch einwandfrei in der Anwendung in unbeheizten Innenräumen, weil das Aluminium eine natürliche und sich immer wieder nachbildende Deckschicht aus Al_2O_3 besitzt und sich damit wesentlich edler verhält, als dem Grundmetall entspricht.
- *Häufig verwendete, aber kritische Metallkombinationen* sind die folgenden:
 - Eisen mit einem Nickelüberzug in Freibewitterung führt innert relativ kurzer Zeit zu Lochfrasskorrosion an den Stahlteilen, weil die Nickelschicht im allgemeinen porenhaltig ist.
 - Eisen/Nickel/Chrom-Überzug: Hier ist das Problem der porösen Schichten noch verschärft, weil eine Lochfrasskorrosion über zwei Schichten möglich wird. Die Chromschicht ist bei genügender Schichtdicke jedoch eher dicht und erlaubt einwandfreie Verhältnisse.
 - Eisen mit Zinküberzug: Hier kommt es zu Kontaktkorrosion und das Zink ist als Opferanode zu betrachten. Bei verzinkten Stahlblechen kann das sogenannte «Kantenproblem» auftreten: ungeschützte Kanten, die nach dem Verzinken durch Schneiden entstanden sind, werden über 2 mm Blechdicke stark korrodieren; bei Blechdicken unter 2 mm ist eine gewisse Fernschutzwirkung wirksam.
- *Flugrost* kann selbst auch wieder zu einer Weiterentwicklung der Korrosion führen.

5.3 Chemische Wechselwirkungen von Materialien mit der Umwelt

- *Umschreibung:* In diesem Gebiet werden die gesamten Wechselwirkungen zwischen den Werkstoffen und den Umweltbedingungen vor allem in der Einsatzphase einzuordnen sein. Dies kann auch spezielle Transportbedingungen, vor allem aber auch spezielle Einsatzbedingungen betreffen.
- Mögliche Ursachen für *Störungen* und Auslösen von Umweltwechselwirkungen sind zahlreich; einige Beispiele dafür:
 - Durch Erweiterung des Marktbereiches gelangen Werkstoffe in klimatisch andere, anspruchsvollere Zonen (Tropen) oder auch nur in mikroklimatisch stärker belastende Einsatzräume (Bauteile aus Werkstoffen, die früher nur in ländlichen Gegenden eingesetzt wurden, nun neu in städtischen Agglomer-

ationen direkt an Strassen oder gar in Autotunnels, auf Schiffen usw.).

- Allmählich sich verschärfende Einsatzbedingungen können ebenfalls irgendwann einmal einen Schwellenwert für die Belastbarkeit eines Werkstoffes erreichen; dies betrifft verstärkte Immissionen oder auch intensivere Raumnutzung (Wärme, Vibrationen usw.). Es kann aber auch Kreislaufsysteme betreffen oder sogar die zunehmende Gefahr von Gewalteinwirkung.
- Auch bei der Anwendung in neuen Produkten mit höheren thermischen und/oder mechanischen Belastungen können Fehler auftreten, weil die Belastbarkeit der Werkstoffe nicht bekannt ist oder zu hoch eingeschätzt wird.
- *Erhöhte Temperatur im Langzeiteinsatz* deckt Schwachstellen auf, die sonst verborgen bleiben. Das Verhalten über sehr lange Zeiten bei relativ geringer Temperaturerhöhung ist leider noch bei vielen Kunststoffen weitgehend unbekannt. Die Bereitstellung der entsprechenden Daten bereitet enorme Schwierigkeiten, weil häufig keine Beschleunigung durch Temperaturerhöhung zulässig ist, um die entsprechenden Reaktionen zu provozieren.
- *Einsatz von Kunststoffteilen in den Tropen* verlangt die Berücksichtigung der entsprechend höheren Temperaturen und zum Teil auch Feuchtigkeitseinflüsse. Unter Umständen sind auch Vorkehrungen gegen Schädigung der Bauteile durch Termitenfrass vorzusehen. Als problematisch können sich unter Umständen auch die von europäischen Verhältnissen völlig verschiedenen Einsatzgewohnheiten der Kunden erweisen, zum Beispiel elektrische Zähler an in Kanäle gerammte Pfähle aufzuhängen (Bangkok).
- *Unterschiedliche Korrosionsstärke:* Je nach Grossklima und Temperatur einerseits sowie (technischem) Mikroklima andererseits kann der Angriff eines korrodierenden Mediums auf einen Werkstoff sehr unterschiedlich ausfallen. So kann die Rostungsgeschwindigkeit von weichem Stahl zwischen einem sauberen Polarklima und einem industriell belasteten Tropenklima um das Dreihundertfache differieren.
- *Edelmetallkontakte in Stadtatmosphäre:* Silberkontakte werden durch Schwefelwasserstoff rasch und stark angegriffen; Goldkontakte ihrerseits werden durch Schwefeldioxid belastet. Die Abgase von Heizungen und Verkehr erreichen im Stadtmilieu eine Konzentration, die solche Edelmetallkontakte innert kurzer Zeit zerstören können.
- *Meerwasser/Industrie-Klimate:* In vielen Industriena-tionen sind heute bereits verschärfte Umweltschutzmassnahmen eingeführt oder vorbereitet, so dass mit einer Verbesserung der Situation gerechnet werden kann. Wesentlich schlimmer sind die Verhältnisse in Entwicklungsländern, wo die Industrie noch im Auf-

bau begriffen ist und die Einführung rigoroser Schutzmassnahmen noch nicht im Bewusstsein der Verantwortlichen verankert ist. Die Nähe von Meeresklima kann im Sinne einer Überlagerung die Situation noch wesentlich verschärfen.

- Das Auftreten von *Spannungsrisskorrosion* ist gebunden an bestimmte Kombinationen von Werkstoff, Agenzien und mechanische Spannung. Trotz dieser verhältnismässig komplizierten Voraussetzung sind diese Bedingungen für viele Kombinationen viel häufiger erfüllt, als man schlechthin annimmt. Durch intensivere Nutzung der Werkstoffe, Hilfsstoffe usw. sowie immer kleinere und enger werdende Reaktionsräume werden Voraussetzungen geschaffen, die Spannungsrisskorrosion heute viel häufiger werden lassen als früher. So hat sich in jüngster Zeit die Palette der Kombinationen wesentlich ausgeweitet:
 - rostfreier Stahl und zinkhaltige Aluminiumlegierungen mit chloridhaltigen Lösungen
 - Messing und Neusilber mit Ammoniak (z. B. als Ausdünstung aus Phenodur)
 - Titan mit Methylalkohol
 - Magnesium mit destilliertem Wasser (z. B. Kondenswasser)
 - Edelmetallegierungen mit Chloriden und Sulfaten.

Ein Abbau der Verarbeitungsspannungen durch thermische Behandlungen nützt im allgemeinen wenig, weil durch den Einsatz des Bauteils selbst immer wieder neue Spannungen eingebracht werden. Bauteilversagen wegen Spannungsrisskorrosion ist sehr häufig. Somit ist die Spannungsrisskorrosion ein sehr wesentliches Element der Zuverlässigkeit von Werkstoffen und Bauteilen. Die eigentlich einzig wirksame Abhilfe ist das Verhindern des Auftretens der spezifischen Agenzien, also zum Beispiel sorgfältiges Vermeiden der Ausdünstungen aus Kunststoffen.

6. Chemische Überwachung von Betriebsverfahren

Eine wichtige Rolle spielt die Chemie auch in der Überwachung derjenigen Betriebsverfahren, die wesentliche Eigenschaften der dabei umgeformten oder ergänzten Werkstoffe und Bauteile verändern. Dazu gehören etwa die folgenden Gebiete zum Beispiel in einem grösseren Unternehmen der elektrotechnischen Apparateindustrie:

- Härterei:
 - für Werkzeuge, verschleissfeste Bauteile, Spezialmaterialien
 - grundsätzliche Eignungs- und Funktionsuntersuchungen an verschiedenen Badtypen und Einrichtungen
 - periodische Überwachung der Bäder über Funktionsfähigkeit, C-Gehalt usw.
 - Badanreicherung mit Schadstoffen
- Glühoperationen:
 - an weichmagnetischen Bauteilen zwecks Absenken der Koerzitivfeldstärke
 - an metallischen Bauteilen zwecks Ausscheidungshärtung, Entspannen usw.
 - Untersuchungsbeispiel: Reinigungswirksamkeit einer Wasserstoffglühung
 - Überwachung der Glühatmosphäre
- Kunststoffverarbeitung:
 - Materialveränderungen (-schädigungen) beim Spritz- oder Pressvorgang
 - Ermittlung der Gründe für die Werkzeugabnutzung
- Leiterplatten:
 - in verschiedenen Verfahrensausführungen (einseitig/durchkontaktiert, subtraktiv/additiv usw.)
 - Evaluation der am besten geeigneten Verfahren
 - Badführung und -überwachung; Kontrolle auf Anreicherung mit Schadstoffen
- Oberflächenschutz:
 - Betrifft Verfahren für galvanische, weitere anorganische und organische (Lack-)Schutzüberzüge gegen Korrosion und spezielle Anwendungszwecke
 - Untersuchungen über Wirksamkeit, Gleichmässigkeit, Dichtheit usw.
 - Evaluation der am besten geeigneten Verfahren und von Spezialverfahren
 - Badführung und -überwachung; Kontrolle auf Anreicherung mit Schadstoffen
- Reinigung:
 - von montagefertigen Bestandteilen, Bauteilen, Baugruppen und von ganzen Apparaten
 - Evaluation geeignet wirksamer, aber bauteilschonender Verfahren, Betriebsmittel und -stoffe
 - Überwachung der Reinigungswirksamkeit (Analyse von Rückständen usw.)
 - Badkontrollen über Verschmutzungsgrad und Anreicherung von Schadstoffen
- Löten/Schweissen:
 - Überwachung der Wirksamkeit und Aggressivität von Flussmitteln
 - Zusammensetzung des Lotmittels
 - Überwachung von Korrosionseinflüssen: Flussmittel, Materialkombinationen usw.
- Abwasserentsorgung:
 - Überwachung der Schadstoffe im Abwasser gemäss gesetzlichen Vorschriften
 - Überwachung von internen Kreisläufen
 - Evaluation geeignet wirksamer Aufbereitungsverfahren und -anlagen
- Gewerbliche Gifte/Fabrikhygiene:
 - Gemäss Gesetz von 1972 muss jedes Unternehmen, das mit gewerblichen Giften zu tun hat, einen Verantwortlichen bezeichnen.
 - Seine Aufgaben: Erlassen und Überwachen der Einhaltung von Vorschriften über Handel, Lagerung, Transport, Verwendung usw. dieser gewerblichen Gifte

- Im übrigen sorgt er auch für geeignete interne Vorschriften über Hygiene am Arbeitsplatz.

Diese keineswegs vollständige, sondern eher nur skizzenhafte Darstellung chemisch orientierter Aufgaben rund um die Materialprobleme zeigt, wie weitgefasst und teilweise auch tiefschürfend selbst in einer nichtchemischen Branche das *Grundlagenwissen* «*Chemie*» vonnöten ist. Je näher ein Unternehmen mit seiner Produktpalette an eigentlich oder ausschliesslich chemische Prozesse herankommt, um so wichtiger und schwerwiegender wird dieser Einfluss.

7. Analyse von Schadensfällen

In der Praxis der Materialprüfung stellt sich auch recht häufig die Aufgabe, Ursachen für Schadenfälle zu ermitteln; diese Ursachen können produktespezifisch, also zum Beispiel konstruktionsbezogen sein, aber auch materialgebunden. Sobald Materialfehler in Betracht gezogen werden müssen, spielen u. a. analytische Gebiete aus der Chemie und eng benachbarten Gebieten eine wesentliche Rolle, so etwa für die:

- Feststellung des Strukturzustandes (Oberfläche, Grundwerkstoff, Verformung usw.)
- Identifikationsprüfungen: Wurde das richtige Material verwendet?
- Analyse von Umwandlungsprodukten zum Beispiel bei Korrosionen
- Spurenanalyse technischer «Kriminalfälle» (extreme Einsatzbedingungen, Wechselwirkungen mit andern Materialien usw.).

Bei diesen chemisch-analytischen Teilaufgaben ist die genaue Kenntnis der Gesamtaufgabe sowie auch der genauen Umstände der Probenahme sehr wichtig. Nur so können die chemischen Teilschritte der logisch-analytischen Prozessfolge optimal angepasst werden. Weiter müssen die chemischen Verfahren absolut sicher beherrscht werden, da vielfach nur Einzelteile (z. B. Schadensobjekte) oder zumindest nur sehr geringe Substanzmengen (z. B. Korrosionsprodukte) vorliegen.

Besonders geeignet erscheinen die bekannten physikalischen Untersuchungsmethoden Atomabsorption, Röntgenfluoreszenzanalyse, Elektronenmikrosonde usw. Diese arbeiten teilweise sogar zerstörungsfrei, d. h. eine Elementaranalyse direkt am Bauteil ist möglich [3]. Auch die klassische nasschemische Analytik hat spezielle Analysenmethoden entwickelt, um mit sehr kleinen Substanzmengen wirksam arbeiten zu können: die Tüpfelreaktionen [4]. Auf diese Weise ist der qualitative und teilweise sogar halbquantitative Nachweis von Substanzmengen in der Grössenordnung von 10^{-9} g und weniger möglich (genaue Menge von der Art der Substanz und dem Anteil des zu analysierenden Elementes abhängig).

8. Ausbildungsaspekte

Die Chemie stellt Grundlagenwissen für einen bedeutenden Bereich des Verstehens vom Materialverhalten dar. Entsprechend erscheint Chemie auch als propädeutisches Fach in der Grundausbildung aller materialbezogenen Ausbildungsrichtungen. Der Materialingenieur wird auf diese chemische Grundausbildung immer wieder zurückgreifen müssen bei vielen Aufgaben und Problemen, die sich ihm in der Praxis seiner Arbeit stellen. So wird es auch richtig sein, Mitarbeiter von Materialprüfungsabteilungen mit chemischer Grundausbildung in allen jenen Unternehmen einzusetzen, die von ihrer Produktpalette her vorwiegend andere Ausbildungsrichtungen in Entwicklung, Innovation, Fabrikation und Verkauf aufweisen. Dies wird vor allem dort wichtig sein, wo auch eine intensive Betreuung chemischer Betriebsverfahren gemäss Abschnitt 6 wahrgenommen werden muss.

Literaturverzeichnis

- 1 *W. Masing*: Handbuch der Qualitätssicherung, Hanser-Verlag München/Wien (1980).
- 2 *H. Merz*: Sicherung der Materialqualität. Blaue TR-Reihe Heft 134, Hallwag-Verlag Bern/Stuttgart (1980).
- 3 Informationen über die erwähnten physikalischen Untersuchungsmethoden können der zahlreichen entsprechenden Fachliteratur entnommen werden.
- 4 *F. Feigl*: Tüpfelanalyse. Akad. Verlagsgesellschaft mbH Frankfurt am Main (1960).



Heinrich Merz

Dipl. Ing. Petr. ETH-Z mit abgeändertem Studienplan in Richtung Werkstoffkunde.

Promotion 1963 mit einer Entwicklungsarbeit auf tribologischem Gebiet.

Seit 1958 in der industriellen Materialprüfung tätig, im speziellen zuerst auf pulvermetallurgischem und tribologischem Gebiet, später als Gruppenchef des Magnetlabors als Laborchef für das Gebiet der anorganischen Werkstoffe.

Seit 1973 Leiter der Materialprüfungsabteilung der Firma LGZ Landis & Gyr Zug AG. Verantwortlich für Einsatz- und Verarbeitungsqualität des gesamten Sortiments an Ausgangsmaterialien.

Neues aus Wissenschaft und Technik

ACHEMA 82 – Technik für den Menschen

Fritz L. Reuther

Wenn die ACHEMA 82 vom 6. bis 12. Juni 1982 auf dem Frankfurter Messegelände ihre Pforten öffnet, so findet damit zum 20. Male eine Veranstaltung statt, deren Entstehung mehr als sechs Jahrzehnte zurückreicht. Als im Jahre 1920 erstmals die Idee verwirklicht wurde, «am ausgestellten Objekt» den Dialog zwischen Wissenschaft und Praxis, zwischen Chemiker und Techniker, zwischen Hersteller und Anwender zu fördern, war damit ein Konzept geboren, das in all den Jahren von seiner Aktualität und seiner Effektivität nichts eingebüsst hat.

Dieses heute selbstverständliche, ja unbestritten notwendige Zusammenwirken, das der ACHEMA einen festen Platz in der chemisch-technischen Entwicklung einräumt, hat seinen Ursprung in der Erkenntnis, dass die Verwirklichung und konsequente Nutzung grosstechnischer Prozesse ohne ein planvolles Miteinander von Chemiker und Ingenieur nicht zu erreichen ist. Denn hatten in den ersten Anfängen des Einsatzes der Chemie für die Deckung menschlicher Bedürfnisse in grösserem Umfang die Chemiker noch selbst das Wissen um die Anforderungen an die von Ihnen benötigten Apparate und Systeme beisteuern müssen, so eröffneten nun Fragen der Mess- und Regeltechnik, Prozesssteuerung, Werkstoffreinigung, Sicherheit usw. weitgespannte Problemfelder, deren Lösungen unabdingbar den qualifizierten Ingenieur erfordern.

Die Chemische Technik basiert heute wie kaum eine andere Industrie auf den Ergebnissen der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten, die von den Chemikern und Ingenieuren in Hochschulen, in Laboratorien, in der Industrie und in den Konstruktionsbüros des Apparatebaus durchgeführt werden. Die hier geleistete Arbeit empfängt ihre Impulse ständig aus den jeweils offenen Fragen der Chemischen Technik. So stehen bei den diesjährigen Veranstaltungen rund um die ACHEMA folgerichtig neben generellen verfahrenstechnischen Themen auch solche wie etwa Energieeinsparung, Luftreinhaltung, Informationssysteme, aber auch technologischer Wandel und Berufsausbildung sowie Verhütung von Berufskrankheiten bei der Ausstellung, den Vorträgen und den Diskussionen im Mittelpunkt des Interesses. Auch hier müssen befriedigende Antworten gefunden werden, um auf dem Gebiet der Chemischen Technik frühzeitig einer in anderen Technikbereichen immer häufiger anzutreffenden Haltung entgegenzuwirken, die nicht in einer weiteren Entwicklung der Technik, sondern in einem zunehmenden Verzicht auf Technik die einzige Möglichkeit zur Erhaltung menschlicher Lebensgrund-

lagen sieht. In engem Zusammenhang mit dem aus der Komplexität unseres technisch bestimmten Alltagsablaufs resultierenden Nicht-Wahrnehmens unserer Abhängigkeit von technischen Leistungen steht nämlich das auch bei bewusster Anstrengung für viele häufig nicht mehr mögliche Verstehen hochkomplizierter technischer Abläufe. Die Technik hat sich in vielen Fällen von handwerklichen Erzeugungs- und Fertigungspraktiken, die von allen ausgeübt, zumindest aber gedanklich nachvollzogen werden konnten, losgelöst und neue Wege eingeschlagen, bei denen Ursache und Wirkung, Ablauf und Ergebnis einfach nicht mehr ohne tiefere Kenntnis technischer, chemischer oder physikalischer Zusammenhänge verständlich sind. Daher wird auch von der Chemischen Technik über die Weiterentwicklung technologischer Fragen hinaus ein konstruktiver Beitrag zur Bewusstseinsbildung dahingehend verlangt, dass zur Verbesserung menschlicher Lebensbedingungen künftig eher noch grössere, vielleicht auch noch spektakulärere Anstrengungen zum Ausbau und zur Weiterentwicklung der Technik notwendig sein werden. Hierzu müssen die betroffenen Menschen rechtzeitig und umfassend informiert werden, um bei ihnen Verständnis und Mitwirkungsbereitschaft zu erzeugen. Es muss deutlich werden, dass in der Weiterentwicklung der Technik, eben auch



Dr. Fritz L. Reuther

Senator e. h., Dipl. Ing., Dr. techn., war 15 Jahre lang Vorsitzender des ACHEMA-Ausschusses, der diese in der Welt einmalige, dreijährlich stattfindende Ausstellungstagung organisiert. Obgleich Dr. Reuther die diesjährige Veranstaltung aus dem Ruhestand verfolgt, erklärte er sich gern bereit, für die CHIMIA traditionsgemäss ein Geleitwort zur Verfügung zu stellen. Die Redaktion dankt hiermit dafür.

der Chemischen Technik, weiterhin eine grosse Chance liegt.

Das Internationale Treffen für Chemische Technik des Jahres 1982 ist zugleich die 261. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, die 114. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion und die 2. Veranstaltung der Europäischen Föderation Biotechnologie. Herzstück ist die 20. Ausstellungstagung für Chemisches Apparatewesen (ACHEMA), auf der über 2200 Aussteller aus 23 Ländern ihre Produkte, Systeme und Erkenntnisse der Fachwelt präsentieren. Sie wird ergänzt durch die Festsitzung der Gesellschaft

Deutscher Chemiker, die Festsitzung der VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemie-Ingenieurwesen und das Internationale Kolloquium der Internationalen Vereinigung für Soziale Sicherheit. Die in ihrer Thematik untereinander vielfach verflochtenen Veranstaltungen informieren über den neuesten Stand der Chemischen Technik und ihre wissenschaftlichen Grundlagen. Sie bieten erneut eine Fülle von konkreten Ansatzpunkten, um dem Anspruch des Internationalen Treffens für Chemische Technik gerecht zu werden, Katalysator chemisch-technischer Entwicklungen zu sein und sie in gesellschaftspolitische Zusammenhänge einzuordnen.

Vortragsreferate der Wintertagung des SchV vom 19. 2. 1982 in Dättwil *

Forschung und Entwicklung bei Brown Boveri

Forschung und Entwicklung haben seit der Gründung von Brown Boveri im Jahre 1891 eine zentrale Rolle gespielt. Von Anfang an beruhte die Stellung des Unternehmens im weltweiten Wettbewerb in starkem Mass auf dem Willen und der Fähigkeit seiner Führung, durch Forschung und Entwicklung das Fundament zu schaffen, auf welchem technische Höchstleistungen entstehen. Technische Kompetenz ist aber kein Gut, das sich von selbst erhält; an der Front bleibt nur, wer durch intensive Forschung und Entwicklung das Wissen dauernd erneuert.

Mit der Reorganisation im Jahre 1970 haben wir – angepasst an die geografische dezentrale Gliederung des Unternehmens in nationale Gesellschaften – ein Konzept der *Forschung und Entwicklung auf drei Ebenen* verwirklicht. Die dafür aufgewendeten Mittel belaufen sich auf 9% des Konzern-Jahresumsatzes. Die Leistungen werden weltweit von über 5000 in diesem Bereich tätigen Mitarbeitern erbracht.

Zur ersten Ebene zählen die Versuchs-, Entwicklungs- und Konstruktionsabteilungen der Geschäftsbereiche. Die Geschäftsbereiche sind Linieneinheiten der drei grossen Konzerngesellschaften in Deutschland, der Schweiz und Frankreich und werden als Profit Centers geführt. Dank ihrer Nähe zum Markt und zu den Kunden kann die Entwicklung bei dieser Struktur durch gezielte Produkterneuerung und -verbesserung den Anforderungen an Preis, Qualität und Zuverlässigkeit wirksam und schnell folgen.

Die zweite Ebene besteht aus den Zentralen Laboratorien der Konzerngruppen. Ihnen stehen die Mittel zur Verfügung, um die Entwicklungsabteilungen in grundlegenden Fragen der Werkstoffkunde, Chemie, Messtechnik und anderer Gebiete zu unterstützen.

Die Konzernforschung bildet die dritte Ebene. Sie untersteht direkt der Konzernleitung. Sie ist charakterisiert durch ihre

Anlehnung an die Grundlagenwissenschaften und deren Methodik, durch die mittel- bis langfristigen Zielsetzungen ihrer Projekte und durch ihre Gliederung nach Fachdisziplinen, von denen sich jede gleichzeitig auf mehrere Produktbereiche auswirken kann.

Die Konzernforschung ist aus einem in den sechziger Jahren entstandenen Bedürfnis heraus gegründet worden. In den Jahren nach dem Weltkrieg wuchsen die wissenschaftlichen Erkenntnisse vor allem aus den Bereichen der Physik in einem stürmischen Ausmass an. Parallel zu dieser Entwicklung entstand eine immer tiefer gehende Spezialisierung. Mit dem Aufbau der Konzernforschung bei Brown Boveri wurde der Anschluss an die wissenschaftliche Aussenwelt verstärkt und gleichzeitig ein Eigenbeitrag an den allgemeinen Pool des Wissens geleistet, von welchem man nicht unbeschränkt einseitig zehren kann. Eine der wichtigen Aufgaben der Konzernforschung besteht in der sorgfältigen Beobachtung der Ergebnisse in der Aussenwelt, welche zu Anwendungen führen könnten, und danach in der anspruchsvollen Übersetzungsarbeit wissenschaftlicher Erkenntnisse in eine technisch verwertbare Form.

Entscheidende Impulse für die Technik der Gegenwart sind den Festkörperwissenschaften entsprungen. Die Gebiete des Magnetismus und der Leitungsmechanismen in Metallen und Halbleitern haben deshalb von Anbeginn eine besondere Förderung erfahren. Werkstoffwissenschaftliche Grundlagen dienen dem Verständnis von Materialumformprozessen, der Fügetechnik und der Rissausbreitung in beanspruchten Maschinenbauteilen. In der Elektrochemie spielt die Ionenleitung in Festkörpern eine ausschlaggebende Rolle. Dieses Phänomen ist noch wenig verstanden; seine Aufklärung eröffnet ein weites Feld von Anwendungen in der Energiespeicherung, der Energiekonversion und in der physikalisch-chemischen Messtechnik. Auch für die Wasserstoffelektrolyse und für das Verständnis der Korrosion ist die Elektrochemie wichtig. Auf der Optik und Elektronik beruhen die visuelle Darstellung von Informationen und vielfältige messtechnische Anwendungen. Die Disziplin der Fluidphysik hat ein breites Spektrum von Auswirkungen, die

* Bericht zur gleichzeitig durchgeführten GV siehe: *Chimia* 36, 174 (1982).

von den Lichtbogenplasmen im elektrischen Leistungsschalter bis zu den strömungsmechanischen Vorgängen in Dampf- und Gasturbinen reichen. In der Wärmetechnik steht die Solarenergie im Anwendungsmittelpunkt, in der Elektrotechnik neuartige Motoren mit Permanentmagneterregung. Eine nicht wegzudenkende Unterstützung und Förderung der interdisziplinären Wechselwirkung in einem Forschungszentrum bildet eine starke Gruppe theoretischer Physiker.

In einem multinational organisierten Unternehmen stellt die räumliche Zusammenfassung aller Forschungsmittel nicht die vorteilhafteste Lösung dar. Wir haben einen Weg beschritten, nach welchem unter Anwendung einheitlicher Kriterien und Massstäbe das Gesamtprogramm der Konzernforschung – der dritten Ebene – in drei Laboratorien dezentral durchgeführt wird. Das Forschungszentrum in Baden-Dättwil liegt bei der Konzerngruppe Schweiz. Das Zentrale Forschungslaboratorium Heidelberg befindet sich in der Nähe von Mannheim, dem Sitz der deutschen Konzerngruppe und das Centre d'études et de recherches der CEM (französische Konzerngruppe) liegt in Le Bourget-Paris. Über diese Forschungsstätten ist der Kontakt mit den drei wichtigen Konzerngesellschaften leichter aufrechtzuerhalten, als es von einer einzigen Stelle aus möglich wäre. Gleichzeitig suchen wir in jedem Laboratorium besonders jene Disziplinen zu fördern, welche durch die spezifischen Fähigkeiten der Mitarbeiter oder durch die Nähe hervorragender Hochschulinstitute eine besondere Befruchtung erfahren können.

Das Konzept der Forschung und Entwicklung auf drei Ebenen hat sich in den zwölf Jahren seines Bestehens bewährt. Zahlreich sind die Ergebnisse, die dem Unternehmen aus der neu eingeführten dritten Ebene zugeflossen sind. Zahlreich sind auch die Publikationen in anerkannten Fachzeitschriften und die Referate an Tagungen und Kolloquien: Das Unternehmen hat sich vom weltweiten Vorrat an wissenschaftlicher Erkenntnis bedienen können und hat gleichzeitig seinen Beitrag zu dessen Wiederauffüllung geleistet.

Autoreferat

Prof. Dr. A. P. Speiser, Chef der Konzernforschung, Brown Boveri, CH-5405 Dättwil

Physiker und Physik in der Industrie

Zwischen dem Beruf des Chemikers und seiner Arbeit in der Chemischen Industrie besteht seit langem eine natürliche Korrelation. Für den Physiker hingegen gibt es keinen Industriezweig, der in ausdrücklicher Korrespondenz zu seinem Wissensgebiet steht: eine «Physikalische Industrie» existiert nicht. Wo, also, ist sein Platz im industriellen Geschehen? Wir finden Physiker in fast allen Gebieten der Technik tätig: von der Datenverarbeitung über die Metall-, Maschinen-, Elektro- und chemische Industrie bis hin zur Luft- und Raumfahrt. Überall, wo an technischen Anwendungen von Naturgesetzen gearbeitet wird, kann er nützliche Beiträge leisten. Seine umfassende Ausbildung in den Grundlagenwissenschaften befähigt ihn besonders dort zu wirken, wo die Grenzen des gesicherten Ingenieurwissens überschritten werden sollen. Neue Erkenntnisse physikalischer Phänomene zu nützlichen Anwendungen zu gestalten, ist die wichtigste Aufgabe des Physikers in der Industrie. Dabei übernimmt er vorwiegend die Rolle eines Mittlers zwischen dem Wissensvorrat der Grundlagenforschung und dessen Anwendung in chemischen Produkten oder Dienstleistungen. Oft ergibt sich daraus eine Schlüsselposition, in der er diesen Brückenschlag bewirken soll.

Wie die meisten industriell tätigen Wissenschaftler kommt der Physiker einerseits, durch seine Ausbildung, aus dem Lager der Grundlagenwissenschaften und fühlt sich ihm zugehörig. Andererseits muss er im Lager der Praktiker, der Ingenieure, akzep-

tiert werden, um seine Rolle als Mittler wirksam spielen zu können. Er muss die Sprache der Ingenieure verstehen und sprechen, wenn er ihr Partner sein will. In beiden Lagern fühlt er sich als Gast. Die Physikerkollegen an wissenschaftlichen Instituten der Hochschulen betrachten ihn als «Aussteiger», die Ingenieure hingegen als «Forscher» mit begrenztem Wirklichkeitssinn – von den Kaufleuten ganz zu schweigen. Im Laufe seiner Karriere als Industriephysiker wird er sich seiner praxisorientierten Umwelt zunehmend anpassen. Dabei muss er grosse Anstrengungen unternehmen, um den Kontakt mit der Grundlagenwissenschaften nicht zu verlieren, sonst kann er seiner Mittlerrolle bei der Erschliessung von technischem Neuland nicht länger gerecht werden.

Kommen wir jetzt von den Physikern zur Physik, und greifen Beispiele heraus für ihre Rolle in einem Unternehmen der Maschinen und Elektroindustrie wie es BBC ist. Wir finden eine Vielfalt, die sich am einfachsten nach den Wissensgebieten der Physik ordnen lässt.

Theoretische Physik

Berechenbare Modelle physikalischer Vorgänge aus allen Bereichen. Zusammenarbeit bei der Deutung von experimentellen Ergebnissen bei praktisch allen physikalisch orientierten Untersuchungen.

Fluid- und Plasmaphysik

Experimentelle Untersuchungen an strömenden Flüssigkeiten, Gasen und Plasmen (in elektrischen Schaltern), vorwiegend mit optischen Methoden. Messende Verfolgung sehr rascher, transients Vorgänge. Theoretische Modellierung von komplexen Strömungserscheinungen zur numerischen Auswertung der Experimente. Ozonerzeugung durch Gasentladungen zur Verwendung in Wasseraufbereitungsanlagen.

Festkörperphysik und Materialwissenschaften

- Halbleiter-Leistungsbaulemente
Physikalische Grundlagen der elektrischen Vorgänge in Siliziumkristallen.
Numerische Berechnung der Funktionsweise von Thyristoren und Dioden.
Materialtechnologie der Fertigungsverfahren (Dotierzonen, Kontakte).
Fertigung von Thyristoren und Dioden.
- Elektrokeraamik
Entwicklung und Fertigung von spannungsabhängigen Widerständen aus ZnO-Keramik, sogen. Varistoren.
- Supraleiter
Entwicklung und Fertigung von Leiterseilen für supraleitende Grossmagnete, die in der Teilchen- und Fusionsforschung benötigt werden.

Flüssigkristallphysik

Entwicklung und Fertigung von optischen Anzeige-Elementen.

Dünnschicht-Technik

Entwicklung und Fertigung von Dünnschichtschaltkreisen für die Elektronik

Akustik

Verfahren zur zerstörungsfreien Werkstoff-Prüfung mit Ultraschall.

Physikalische Messtechnik

Messung von magnetischen Eigenschaften, mechanischen Grössen, thermischen und kalorischen Grössen u.a. bei der Werkstoffprüfung und der Überwachung des Betriebsverhaltens von Maschinen und Anlagen.

Diese kurze und unvollständige Übersicht zeigt, dass viele Teilgebiete der Physik eine bedeutende, oftmals entscheidende Rolle spielen in der industriellen Welt einer Maschinen- und

Elektrofirma wie BBC. Deshalb haben Physiker als Partner der Ingenieure einen festen Platz in unseren Forschungs-, Entwicklungs- und Fertigungsstätten.

Autoreferat

Dr. C. Schüler, Chef des Arbeitskreises Festkörperwissenschaften I, Brown Boveri, CH-5405 Dättwil

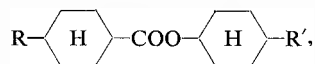
Chemische Forschung am Brown Boveri Forschungszentrum Dättwil/Baden

Obschon Brown Boveri keine Chemiefirma ist, enthält das Forschungsprogramm doch eine ganze Reihe von chemisch orientierten Aktivitäten. Sie lassen sich grob etwa in folgende Kategorien einteilen: Elektronische Komponenten, Verfahrenstechnik und Materialforschung. Im folgenden soll die Rolle der Chemieforschung in jedem der drei Gebiete an einem Beispiel skizziert werden.

Elektronische Komponenten

Wir betreiben Chemieforschung auf dem Gebiet von Flüssigkristallanzeigen. Die verwendeten flüssigkristallinen Substanzen müssen eine Reinheit aufweisen, wie man sie bis jetzt nur von Halbleiteranwendungen her kannte. Dies bedingt eine sehr aufwendige Analytik. In den Anzeigeelementen werden heute Mischungen bestehend aus ca. 10 Komponenten eingesetzt, deren Formulierung neben physikalisch/technologischem Wissen auch viel chemisches know how verlangt.

Wir haben uns intensiv mit der Synthese von neuen flüssigkristallinen Verbindungen befasst, und erwähnen als Beispiel einer von uns entdeckten neuen Klasse von Flüssigkristallen die Cyclohexylcyclohexanoate



die heute bereits kommerziell eingesetzt werden.

Verfahrenstechnik

Hier gilt das Interesse von BBC vor allem dem Einsatz von Elektrizität in chemischen Verfahren. Beispiele dazu sind: Elektrochemie, Photochemie, Plasmachemie. In der Elektrochemie wird ein neues Prinzip der H₂O-Elektrolyse entwickelt, dessen wichtigste Komponente eine protonenleitende Polymermembran ist. Man verspricht sich dabei eine Erhöhung des Wirkungsgrades und eine Reduktion des Anlagevolumens.

Die grosstechnische Erzeugung von Ozon zur Behandlung von Trink- und Abwasser fällt ins Gebiet der Plasmachemie. Eine erfolgreiche Verbesserung des heute noch recht schlechten Wirkungsgrades der Ozonerzeuger, bedingt ein quantitatives Verständnis der extrem komplexen plasmachemischen Prozesse im Entladungsröhre.

Brown Boveri ist Hersteller von UV-Strahlern höchster Strahlungsdichte, die zurzeit vor allem in Entkeimungsanlagen benötigt werden. Auch hier stellen sich chemische und plasmachemische Aufgaben.

Materialforschung

Als Beispiel erwähnen wir unsere Arbeiten auf dem Gebiet der festen Ionenleiter. Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ ist ein Vertreter einer Klasse von Materialien, die eine hohe Na⁺-Leitfähigkeit aufweisen und als Elektrolyt in Na-S-Batterien eingesetzt werden können. Die Materialien werden durch recht delikate festkörperchemische Reaktionen hergestellt. Das Auffinden von gut leitenden, chemisch stabilen Alkaliionenleitern ist ein interessantes Kapitel der Strukturchemie.

Die aufgeführten Beispiele sind nicht vollständig; sie geben aber eine Übersicht und eine Idee, in welcher Art in einer Firma der Maschinenindustrie Chemieforschung betrieben wird.

Autoreferat

Dr. H. R. Zeller, Chef des Arbeitskreises Festkörperwissenschaften II, Brown Boveri, CH-5405 Dättwil

Ozon für die Chemie

Ozon wird heute hauptsächlich zur Behandlung von Trink- und Abwasser verwendet. Daneben setzt sich aber Ozon auch mehr und mehr als vielseitiges Oxidationsmittel in der chemischen Industrie durch.

Ozon weist neben Fluor das höchste Oxidationspotential auf. Es ist ein sauberes Oxidationsmittel, das keine Rückstände hinterlässt. Aus diesen Gründen lassen sich hohe Reaktionsausbeuten und damit wirtschaftliche Verfahren realisieren. Für viele chemische Anwendungen ist von entscheidender Bedeutung, dass Ozon ein selektives Oxidationsmittel ist, was die Synthese neuartiger Substanzen ermöglicht. Die Entwicklung der Ozonerzeuger hat grosse Fortschritte gemacht. Ozon ist dadurch zu einem nach Preis und Verfügbarkeit attraktiven Oxidationsmittel geworden.

Das wirtschaftlichste Verfahren zur Ozonerzeugung ist die Gewinnung mittels einer stillen elektrischen Entladung. Ein sauerstoffhaltiges Gas (Luft oder reiner Sauerstoff) wird dabei durch einen schmalen Entladungsraum geleitet, der durch zwei Hochspannungselektroden und ein Dielektrikum gebildet wird. Durch die Energiezufuhr über eine Wechselladung werden die Sauerstoffatome in atomarem Sauerstoff aufgespalten, der dann zusammen mit molekularem Sauerstoff Ozon bildet.

In modernen Sauerstoff-Ozonisatoren, wie sie von Brown Boveri gebaut werden, beträgt der Energieverbrauch 9 kWh/kg bei einer Produktionsdichte von 0,25 kg/m²h und einen Ozongehalt von 4 Gew.-%. In Luft-Ozonisatoren sind die Werte typischerweise um einen Faktor 2 schlechter. Grosstechnisch können heute Ozonmengen von Tonnen pro Stunde erzeugt werden. Es gibt eine Reihe von Ozonanwendungen in der chemischen Industrie, sowohl im grosstechnischen Massstab als auch in Pilotanlagen.

Die wichtigste grosstechnische Anwendung ist die Ozonolyse von ungesättigten höheren Fettsäuren. Sie wird sowohl in den USA als auch in Europa zur Herstellung von Azelainsäure und Pelargonsäure aus Ölsäure angewendet. Als Ausgangsmaterialien dienen Fettsäuregemische, wie sie in vegetabilen Ölen (rezyklisierbare Rohstoffe) vorhanden sind. Azelainsäure ist ein äusserst vielseitiges Zwischenprodukt, das für viele unterschiedliche Anwendungen benützt wird, angefangen beim einfachen Weichmacher für PVC über synthetische Schmiermittel für einen weiten Temperaturbereich bis hin zu speziellem Nylon für hohe Ansprüche.

Eine wichtige Anwendung, die zur Zeit in Pilotanlagen erprobt wird, ist die Bleichung von Zellstoff und Kaolin. Im weiteren gibt es eine Vielzahl von Anwendungen in der Pharmazeutik-, Nahrungsmittel-, Verpackungs- und Textilindustrie sowie allgemein in industriellen Anlagen.

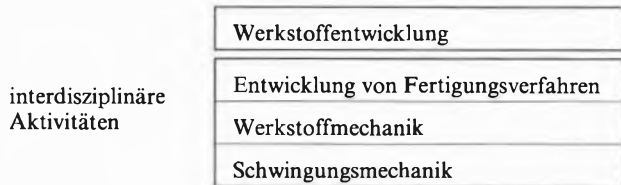
Autoreferat

Dr. M. Fischer, Leiter der Entwicklung Ozon-Erzeugung Brown Boveri, CH-5405 Dättwil und H.-P. Klein

Physikalische Metallurgie

Unter dem Titel «Physikalische Metallurgie», der inhaltlich dem englischsprachigen «Physical Metallurgy» entspricht, ver-

birgt sich ein weitgespanntes Tätigkeitsfeld. Als Forschungsdisziplin wurde es am BBC Forschungszentrum ausgewählt, da die Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Mikrostruktur und Eigenschaften von zentraler Bedeutung in der Metallkunde ist. Es gibt jedoch noch eine zweite Komponente, welche die hier durchgeführten Programme stark beeinflusst: es sind dies Gebiete der Mechanik. Wir versuchen eine Forschungslücke da zu schliessen, wo es im Zusammenspiel zwischen Metallurgie und Mechanik interdisziplinäre Schwerpunkte gibt. Die Forschungsschwerpunkte sind demnach folgendermassen aufgebaut:



Die überwiegende Zahl von Problemstellungen kommt aus dem Turbomaschinenbau:

- Gasturbinen
- Dampfturbinen
- Turbolader.

Anhand von zwei Beispielen soll die Forschungsaktivität verdeutlicht werden.

1. Neue Hochtemperaturlegierungen für Gasturbinenschaufeln

Der thermische Wirkungsgrad von Gasturbinen lässt sich am wirksamsten durch eine Erhöhung der Gaseintrittstemperatur

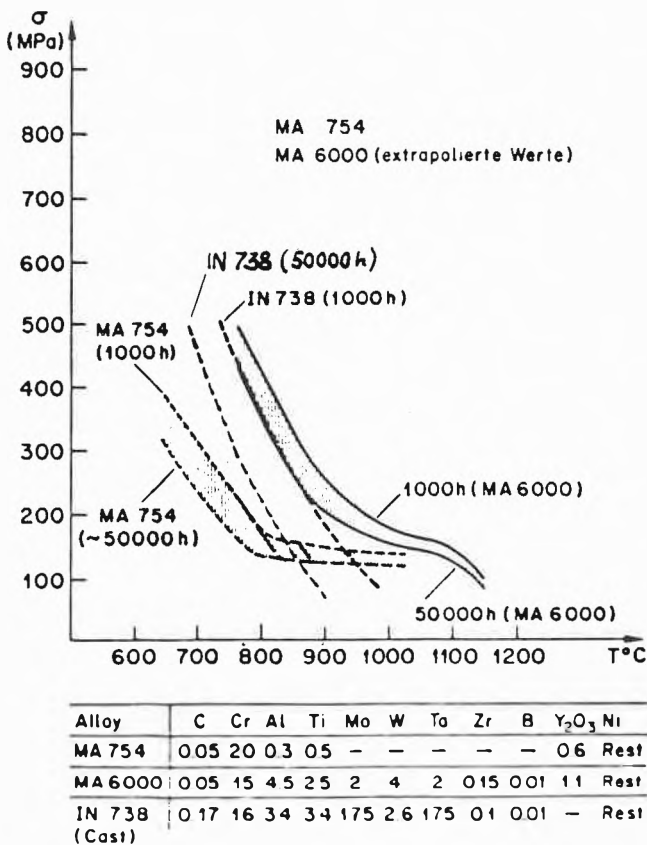


Abb. 1

ren in der Turbine erhöhen. Daraus leiten sich analog ständig zunehmende Materialtemperaturen ab. Die höchste Materialtemperatur in einer durch Vakuumfeinguss hergestellten, gekühlten Turbinenschaufel beträgt heute 850°C. In stationären Gasturbinen muss bei dieser Temperatur und bei Spannungen von 120 MPa eine Lebensdauer von 100 000 Stunden gewährleistet sein.

Es gibt eine neue Klasse von Hochtemperaturlegierungen, die bei gleicher mechanischer und zeitlicher Beanspruchung eine Materialtemperatur von 1000°C zulassen – ein gewaltiger Sprung, wenn man berücksichtigt, dass traditionell ein Temperaturgewinn von 15°C als wichtig angesehen wurde.

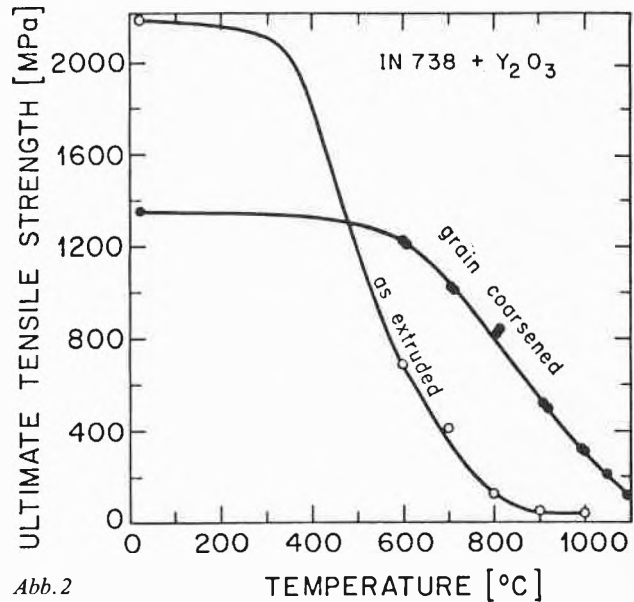


Abb. 2

Es handelt sich bei diesen Legierungen um sogenannte Oxiddispersionslegierungen, d. h. Nickellegierungen mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung wie die bisher verwendeten, jedoch mit Zusätzen von 0,5–1,5 Gew.-% Y₂O₃. Wird dieses Oxid in feinverteilter Form in die Legierung eingebracht, dann lassen sich in Kombination mit geeigneten Rekristallisationsglühungen grobe, langgestreckte Körner einstellen, welche der Legierung bei Temperaturen oberhalb 800°C einen bedeutenden Festigkeitszuwachs verleihen (Abb. 1). Die Herstellung dieser Legierungen ist nur pulvermetallurgisch möglich, was zu einem völligen Umdenken in bezug auf die kostengünstigste Fertigungstechnologie zwingt. Diese Werkstoffe lassen sich nicht

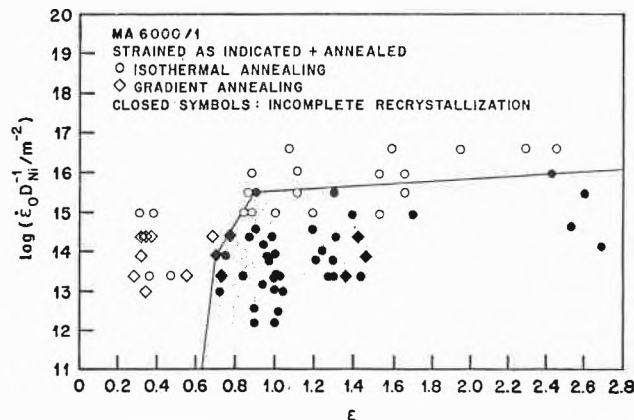


Abb. 3

mehr in eine Form giessen, sondern sie müssen ihre Gestalt durch Schmieden erhalten. Abb.2 zeigt, dass bei 1000°C ein feinkörniges Gefüge den Werkstoff weich macht, er lässt sich also leicht verformen, dass aber ein grobes Korn für die Hochtemperaturfestigkeit verlangt wird. In Abb.3 wird der Bereich von Umformgeschwindigkeit, Temperatur und Umformgrad gezeigt, in welchem eine nachträgliche Wärmebehandlung die Einstellung des gewünschten Grobkorns ermöglicht.

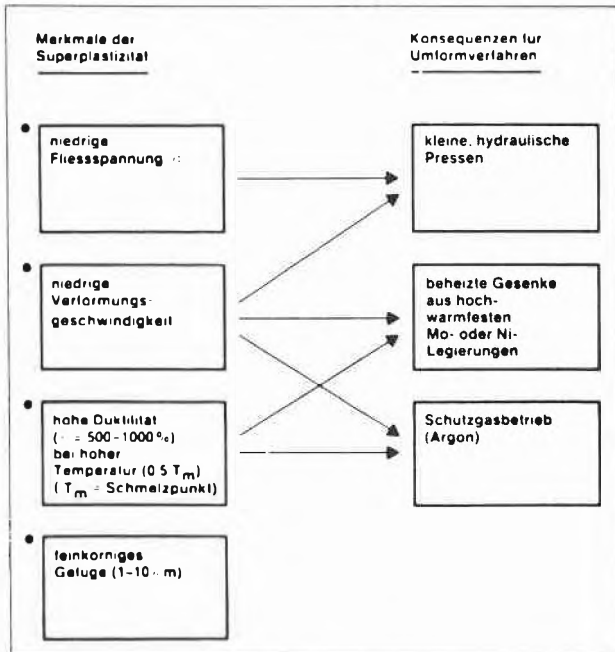


Abb.4

2. Isothermes Umformen von Titanlegierungen

Beim isothermen Umformen macht man sich das Phänomen der Superplastizität von Legierungen zunutze. Formt man eine

Legierung, die feinkörnig ist und während des Umformens feinkörnig bleibt, bei hohen Temperaturen langsam um, dann sinkt die notwendige Fließ-Spannung um einen Faktor 100 oder mehr. Gleichzeitig nimmt die Bruchdehnung von ca. 50% auf einige 100, bis zu 1000% zu. Das Umformverhalten des Werkstoffes ist nun eher mit dem von Glas oder Kunststoff zu vergleichen. Dieses Werkstoffverhalten, das an Titanlegierungun-

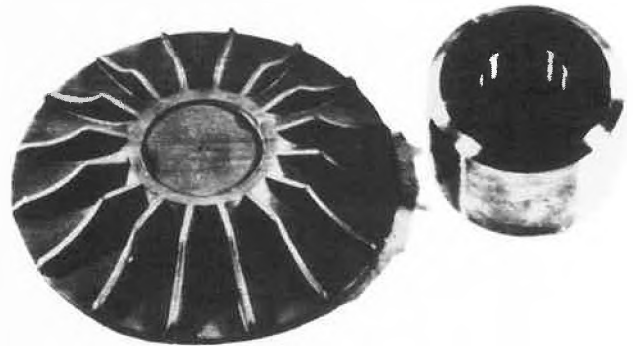


Abb.5

gen beobachtet wird, nützt man aus, indem man komplexe Formteile herstellt. Aus den Randbedingungen, bei welchen Superplastizität auftritt, lassen sich Randbedingungen für eine Umformanlage ableiten (Abb.4). Abb.5 zeigt ein Versuchsrad aus einer Titanlegierung, welches in einem Arbeitsgang aus einer zylindrischen Vorform in ca. 20 Minuten bei einer Temperatur von 950°C hergestellt wurde. Der Vorteil des Verfahrens liegt vor allem in der Kostensenkung gegenüber konventionellen Fertigungsverfahren. Autoreferat

Dr. G.H. Gessinger, Chef des Arbeitskreises Physikalische Metallurgie, Brown Boveri, CH-5405 Dättwil

Das Technorama – Ziel, Zweck, Zukunft *

Bildung, das scheint allgemein anerkannt zu sein, ist ein wertvolles Gut. Man fördert die Erwachsenenbildung, man errichtet Bildungsstätten, einige möchten das Recht auf Bildung gar in der Bundesverfassung verankert wissen. Doch – was ist denn eigentlich Bildung? Wer kann für sich in Anspruch nehmen, ein gebildeter Zeitgenosse zu sein?

Wer als gebildet gelten will, wer als kultivierter Mensch ankommen möchte, der braucht das, was man gemeinhin als humanistische Bildung bezeichnet. Er müsste seinen Goethe kennen, er sollte wissen, wer die Kunst der Fuge zur Blüte gebracht hat, dass Homer die Ilias in Hexametern geschrieben hat, sollte ihn nicht erstaunen, und er müsste sich hüten, zu fragen, «wie bitte?», wenn sein Gesprächspartner seufzt: «tempora mutantur nos et mutamur in illis».

Wer aber weiss, wie man das Datum der Eroberung von Troja mit Hilfe von Radiokohlenstoff festlegt, wer den piezo-elektri-

schen Effekt kennt, mit dessen Hilfe aus einer gerillten Scheibe eine Bach'sche Fuge wird, wer gar eine Differenzialgleichung lösen und einen Carnot'schen Kreisprozess erklären kann, der weiss zwar, was unsere «tempora» dazu bringt zu «mutare», aber er ist deswegen noch lange nicht gebildet – er ist höchstens ausgebildet.

Das ist das Eine: Der menschliche Geist bringt auf den verschiedensten Gebieten grosse Leistungen zustande: ästhetische, ethische, intellektuelle, handwerkliche und technische. Diese Einzelleistungen bilden heute nicht mehr ein Ganzes. Die künstlerisch-humanistischen Kultur und die technisch-wissenschaftliche Kultur bilden zwei Welten. Sie leben aneinander vorbei. Sie anerkennen sich nicht, sie misstrauen sich.

Das Andere ist dies: Jedermann bedient sich der Technik – ständig, gedankenlos, verständnislos. Der Inbegriff der heutigen Zeit ist der Schaltknopf. Jedermann drückt Knöpfe, dreht Schalter, für jedermann ist es selbstverständlich, dass diese Manipulation das auslöst, was man erwartet, ein Bedürfnis befriedigt: Licht, Musikgenuss, Kommunikation, Wärme.

Es gehört zum guten Ton, nicht zu wissen, was hinter den

* Mitteilungsblatt der Schweiz. Geisteswissenschaftlichen Gesellschaft und Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft Bern.

Schaltknöpfen geschieht. Dieses Unverständnis für technische Vorgänge führt dazu, dass man es der Technik als Versagen anlastet, wenn es noch keine Schaltknöpfe gibt, die Dinge spenden wie Mitgefühl, Menschlichkeit, Verantwortungsbewusstsein. Es führt zu der unglaublichen Heuchelei, die darin liegt, dass man die Technik als solche ablehnt, sich ihrer aber ohne Einschränkung bedient. Es führt zu der gefährlichen Illusion, man müsse nur die Technik abschaffen, dann werde wieder alles schön, rein und gut, so wie es früher angeblich einmal war.

Haben wir noch eine Chance, die Kluft zwischen den zwei Kulturen zu überbrücken, sie gar zu schliessen?

Zwar gibt es wohl auf der ganzen Welt nur ein einziges Publikationsorgan, das gleichzeitig einer geisteswissenschaftlichen und einer naturwissenschaftlichen Akademie dient. Dies ist immerhin ein Anfang. Ich meine, es gibt noch anderes: Technik wird allmählich alt genug dafür – jedenfalls die Anfänge der Technik –, dass sich die Historiker für sie zu interessieren beginnen. Man stellt fest, dass nicht nur Machtansprüche, Ideen und Handel, nicht nur Kriege und Seuchen das Schicksal von Völkern bestimmt haben, sondern ebenso sehr neue Techniken und wissenschaftliche Erkenntnisse. Technische und wissenschaftliche Werke, Maschinen, Geräte und Theorien werden vermehrt auch als Ausdruck einer letztlich kulturellen Leistung verstanden, als Ausdruck ihrer Zeit, als Zeugnisse einer Epoche. Maschinen werden zum Kulturgut!

Die Geschichte der Wissenschaft und der Technik ist eine Brücke zwischen den Kulturen. Sie ist eine Brücke, die in beiden Richtungen beschritten werden kann. Für den Historiker ist die Entwicklung von Wissenschaft und Technik eine Sparte der Tätigkeit des menschlichen Geistes, die er bisher wohl zu wenig berücksichtigt hat, die er aber in seine Betrachtungen miteinzubeziehen lernt. Die traditionelle Angst der Historiker davor, über Wissenschaft und Technik nachzudenken und zu sprechen, ohne Naturwissenschaftler oder Ingenieur zu sein, ist ebenso wenig begründet wie Hemmungen dagegen, über Militärgeschichte nachzudenken, ohne Generalstabsoffizier zu sein. Auf der anderen Seite kann die Geschichte von Wissenschaft und Technik dem Ingenieur und Naturwissenschaftler das Bewusstsein seines eigenen Standortes innerhalb der geschichtlichen Entwicklung vermitteln. Naturwissenschaftler und Ingenieure bestimmen unsere Zukunft mit. Es ist deshalb ungemein wichtig, dass sie sich der zeitlichen Dimension ihres Tuns bewusst werden.

Der Arbeitsort der Historiker ist in Archiven und Bibliotheken. Wer die Geschichte von Wissenschaft und Technik erforschen will, braucht spezielle Archive: Er braucht die Archive, wie er sie in Technischen Museen findet. Technische Museen gibt es in fast allen Industriestaaten der Welt, in vielen seit langer Zeit. Für eine ausführliche Dokumentation der technischen und wissenschaftlichen Entwicklung in Form von historischen Maschinen, Geräten und Apparaten, aber auch in Form von Plänen, Zeichnungen und Firmengeschichten ist also fast überall gesorgt. Einzig die Schweiz hat sich bis vor kurzem den Luxus geleistet, die Erhaltung ihrer technischen Spitzenleistungen dem Zufall zu überlassen. Zwar lassen sich Bestrebungen in Richtung einer technikgeschichtlichen Sammlung bereits anfangs dieses Jahrhunderts nachweisen. Einen Verein für ein Technisches Museum gab es seit 1947. Aber erst anfangs der Sechzigerjahre begann eine systematische Sammlertätigkeit, und seit 1969 existiert eine Stiftung «Technorama Schweiz», deren Zweck es ist, ein Technisches Museum aufzubauen und zu betreiben.

Die Sammlertätigkeit der letzten zwanzig Jahre hat Früchte getragen: Die Sammlung umfasst heute 8 500 Objekte vom 18. Jahrhundert bis zur Gegenwart. Darunter befinden sich recht vollständige Sammlungen von Messgeräten für elektrische Leistung, von Elektronenröhren, von Textilmaschinen. Sie stehen für Forschungszwecke zur Verfügung. Es gehört zu den Aufgaben des Technoramas, diese Sammlung ständig zu erweitern, zu vervollständigen und zu verbessern.

Was dem Technorama bis jetzt gefehlt hat, war eine Beziehung

zur Öffentlichkeit: eine Ausstellung. Wenn zwischen den beiden Kulturen eine Brücke geschlagen werden soll, dann darf diese Brücke nicht nur für die Spezialisten da sein. Verständnis für technische Vorgänge und naturwissenschaftliche Erkenntnisse muss auf breiter Front gefördert werden. Jedermann hat mit Technik zu tun – jedermann müsste eine Ahnung haben, was hinter den Schaltknöpfen vor sich geht. Der Förderung des Verständnisses dafür, was Technik ist, was Technik kann und was Technik nicht kann, dient die Ausstellung des Technoramas, die am 8. Mai 1982 in Winterthur eröffnet werden soll.

Auch in der Ausstellung wird die historische Betrachtungsweise zu ihrem Recht kommen: Das Verständnis für technische Problemlösungen lässt sich anhand von durchschaubaren historischen Objekten besser fördern als an den im Industrial Design verpackten technischen Geräten moderner Provenienz. Ausserdem bewirkt die Darstellung technischer Irrwege und Sackgassen einen nachhaltigeren Lernerfolg als die Vorführung grosser Durchbrüche. Doch Technik lebt nicht nur von ihrer Zukunft. Ein Technisches Museum ist auch ein Ort der Erfahrung – ein Ort der Begegnung mit dem Begreifbaren, ein Ort, in dem die Geschichte eine Fortsetzung findet in der Gegenwart und in der Zukunft.

Diese Erfahrung möchten wir im Technorama möglichst vielen anbieten – Naturwissenschaftlern, Geisteswissenschaftlern und Laien.

Seit dem 8. Mai 1982 ist das Technorama eröffnet; auf 6000 m² Ausstellungsfläche in acht thematischen Sektoren können sie sich begegnen.

Simon Aegerter

Direktor der Stiftung Technorama Schweiz

IUPAC establishes new policy to encourage chemists to participate in drafting new nomenclature recommendations

IUPAC is instituting a new publication policy to encourage wide dissemination of IUPAC nomenclature and to elicit a maximum response to its recommendations. It is hoped that brief abstracts of new nomenclature documents will be widely published in national chemistry magazines and journals, alerting interested individuals in all countries to their forthcoming publication. Those who would like to review a nomenclature report can request a free photocopy from the IUPAC Secretariat. Should they wish to make comments, these will be considered by the authoring Commission before the report is published.

It is now more important than ever that the chemical community is aware of forthcoming publication of new nomenclature documents. In the past, IUPAC used a two-stage publication process to disseminate its nomenclature recommendations. New nomenclature was initially published as a *provisional* report, so that comments could be solicited from chemists around the world. After all responses were considered by the authoring commission, the nomenclature document might be revised and then published as a *definitive* report.

There had been growing doubt whether this double-publication process was the most effective method to elicit comments from the chemical community. The IUPAC Executive Committee also recognized that the categories *provisional* and *definitive* were confusing to many chemists. These categories were felt to be inappropriate, since the practice of chemistry is constantly changing, and all recommendations are inevitably subject to revision. The Executive Committee therefore agreed to try an alternative procedure which, it is hoped, will provide greater opportunities for chemists outside the IUPAC framework to respond to proposed recommendations before they are formally published.

The new policy, to be phased-in during 1982, requires each Commission to consult outside experts at the earliest possible stage in the preparation of all recommendations on nomencla-

ture as symbols. Formerly, many Commissions have consulted experts in the field even *before* submitting their provisional documents for publication. The IUPAC Executive Committee would like these efforts to be intensified and expanded so that useful comments and suggestions can be obtained from a broad spectrum of the chemical community – without provisional publication in the IUPAC journal.

After a commission has revised its draft recommendations, a summary of the report will be provided to editors of national chemistry journals so that their readers might review the recommendations before they are published (by requesting a photocopy of the report from the IUPAC Secretariat) and submit comments.

The Commission will then consider all comments and suggestions that are received (within eight months), modify their recommendations accordingly, and finally submit an amended report for publication in the IUPAC journal *Pure & Applied Chemistry*. This report will not be termed «provisional» or «definitive», but will simply be characterized by the year of adoption by IUPAC.

Previous IUPAC nomenclature recommendations have been compiled into several nomenclature handbooks, which are

periodically updated and revised. Two IUPAC nomenclature handbooks have now been published in low-cost softcover editions. «Nomenclature of Organic Chemistry» is a 550-page volume which includes sections on naming hydrocarbons, heterocyclic systems, compounds with various functional groups, isotopically-modified compounds, and general principles for naming of natural products. The latest edition of the handbook (first published in hardcover in 1979) is available as a softcover volume for US\$ 14. The «Compendium of Analytical Chemistry» is a 222-page book including terminology and nomenclature for precision balances, scales of working, contamination phenomena, automatic analysis, thermal analysis, mass spectroscopy, titrimetric analysis, standardization of pH, pH measurements, solution equilibria, liquid-liquid distribution, chromatography, ion exchange, atomic emission and flame spectroscopy, electroanalytical techniques, plotting electrochemical data and interpretation of data. The softcover edition, published in 1980, costs US\$ 25. Both guidebooks may be purchased from IUPAC's publishers, Pergamon Press Limited (head office: Headington Hill Hall, Oxford OX3 0BW, UK with subsidiaries in New York, Toronto, Sydney, Paris and Frankfurt).
Martin Gellender

MODERN SYNTHETIC METHODS 1983

INTERNATIONAL SEMINAR

5./6. Mai 1983, Interlaken
Veranstalter: Schweizerischer Chemiker Verband

«TRANSITION METALS IN ORGANIC SYNTHESIS»

- Prof. *J. K. Stille*, Colorado State University: «Principles and Rules»
Prof. *L. S. Hegedus*, Colorado State University: «Group VIII Transition Metals»
Prof. *J. F. Normant*, Université Pierre et Marie Curie, Paris: «Copper and Manganese»
Prof. *D. Seebach*, ETH Zürich: «Titanium, Zirkonium, Vanadium»
Prof. *R. Scheffold*, Universität Bern: «Macrocyclic Cobalt Complexes»

Programme sind erhältlich bei: Sekretariat, Institut für organische Chemie, Universität Bern,
Freistrasse 3, 3012 Bern

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Bellus Daniel, Dr., Unterm Schellenberg 81, 4125 Riehen
L'Eplattenier François, Dr., Vogesen-Strasse 36, 4106 Therwil
Winiger Hans-Rudolf, dipl. Chemiker HTL, Bomatt, 3436 Zollbrück

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

Chronik

Hommage au Professeur Th. Posternak †

Le professeur *Théodore Posternak* qui a marqué l'Ecole de Chimie de Genève pendant de longues années est décédé à fin février 1982. Pendant vingt ans de 1953 à 1973 l'année où il prit sa retraite (CHIMIA, 27, 512 (1973)) il a dirigé à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève le laboratoire de Chimie Biologique et Organique Spéciale.

Né en 1903 à Paris, il a fait des études de physique et de chimie à Genève et très tôt son intérêt s'est porté vers la chimie des substances naturelles. Sa carrière de chercheur a débuté avec son père, *Sigwel Posternak* dans le monde des dérivés phosphorylés et dans le domaine des cyclitols pour lequel il eut une prédilection toute particulière tout au long de sa vie. C'est lui qui établit la configuration absolue du myo-inositol.

La carrière académique de *Théodore Posternak* a débuté à Lausanne où il a été chargé de cours en 1947. *Boursier Rockefeller* et *Research Associate* à la *Washington University* à *St. Louis*, il revient en Suisse à Bâle en 1950 où il est nommé professeur ordinaire de Chimie Pharmaceutique et directeur de l'Ecole de Pharmacie qu'il quittera en 1953 pour venir à Genève. Il a collaboré avec plusieurs chimistes et biochimistes réputés comme *H. Wieland* à *Munich*, *R. Robinson* à *Londres*, *C. F. Cori* à *St. Louis* (1947–1949) où il a mis au point la synthèse chimique de dérivés phosphorylés de sucres qui l'a rendu célèbre. L'étape la plus décisive, peut-être, a été celle passée chez *E. W. Sutherland*, prix Nobel (1961–1962), où il a effectué la synthèse d'analogues de l'adénosine monophosphate cyclique, substances qui ont été très importantes dans l'élucidation des mécanismes de la transmission des messages hormonaux.

Le professeur *Posternak* a su s'adapter à l'évolution fondamentale que la chimie et la chimie biologique ont subie pendant toutes ces années; d'une science purement d'observation, la chimie est devenue une science où la part instrumentale et de calcul est prépondérante. En même temps la biochimie s'est distancée de la chimie organique pour développer ses concepts et méthodes propres.

Avant tout chimiste de laboratoire, il préférait travailler à la paillasse plutôt que dans son bureau. Son habileté manuelle étonnait ses collaborateurs et il aimait montrer à ses élèves comment réaliser les expériences délicates et les synthèses sur quelques milligrammes.

Sa très forte personnalité a marqué de nombreuses générations d'étudiants ainsi que ses collaborateurs directs à qui il a su inculquer l'amour de la science et de la recherche ainsi que celui du travail bien fait.

J. Deshusses

Ehrungen

Otto-Naegeli-Preis 1982

Der *Otto-Naegeli-Preis* 1982 wurde Professor Dr. *Walter Gehring*, Ordinarius für Entwicklungsbiologie und Genetik an der Abteilung für Zellbiologie des Biozentrums der Universität Basel zugesprochen.

Professor *Gehring* (43) hat hervorragende Leistungen auf dem Gebiet der Genetik und der Entwicklungsbiologie der *Taufliege Drosophila* erbracht. Seine Untersuchungen an sogenannten hüpfenden Genen ergaben unerwartete Einblicke in die Erbmasse höherer Lebewesen, die offenbar grössere Veränderungen aufweist, als bisher angenommen wurde.

Der *Otto-Naegeli-Preis* in der Höhe von Fr. 100000.–, der zum zwanzigsten Mal verliehen wurde, stellt die bedeutendste schweizerische Auszeichnung auf dem Gebiet der medizinischen Forschung dar.

Werner-Preis 1982



PD Dr. *Jakob Wirz*

Die Schweizerische Chemische Gesellschaft hat anlässlich der Frühjahrsversammlung in Basel den *Werner-Preis* mit Medaille an PD Dr. *Jakob Wirz* (39), Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, in Würdigung seiner kinetischen Untersuchungen reaktiver, photochemischer Primärprodukte verliehen.

Der Preis, dotiert mit Fr. 5000.–, kann statutengemäss alle Jahre schweizerischen Nachwuchswissenschaftlern ausgerichtet werden.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 27. Mai 1982: Prof. Dr. *O. Jeger* (Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zürich), 1940/1982: Mein Beitrag zur Forschung am Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich. (Um 16.45 Uhr im grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannsring 19, Basel.)

Berner Chemische Gesellschaft. 2. Juni 1982: Prof. Dr. F. Korte (Institut für ökologische Chemie, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, D-8042 Neuherberg), Erreichtes und Wünschenswertes in der ökologischen Chemie. – 16. Juni 1982: Prof. Dr. O. Oeschger (Physikalisches Institut der Universität Bern), Klimageschichte und -mechanismen; Zusammenhang mit physikalischen und chemischen Parametern. (Jeweils um 16.30 Uhr im Hörsaal 16, Erdgeschoss Nordblock, der chemischen Institute, Freiestrasse 3, Bern.)

Biochemische Vereinigung Bern. 21. Mai 1982: Prof. Dr. K. Schmid (Boston University), A positive and a negative acute phase reactant plasma protein, chemical studies. – 28. Mai 1982: Dr. K. Schwerzmann (Universität Bern, Anatomie), Das Inhibitorprotein der H-ATPase von Mitochondrien: seine Rolle in der Regulation von ATP-Synthese und -Hydrolyse. – 11. Juni 1982: Dr. M. Weitz (med.-chem. Institut der Universität Bern), Mikrovesikulierung von menschlichen Erythrozyten: immunchemische Charakterisierung. – 18. Juni 1982: Dr. B. Steinmann (Kinderklinik, Universität Zürich), Molekularkrankheiten des Kollagens. (Jeweils um 16.30 Uhr im Hörsaal des med.-chem. Institutes, Bühelstrasse 28, Bern.)

Chemische Gesellschaft Fribourg. 25. Mai 1982: Prof. Dr. H. J. Hediger (Kantonsschule Rämibühl, 8001 Zürich), Stoff und Geist – Chemie in Schule und öffentlicher Meinung. (Um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg, Pérolles.)

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 2. Juni 1982: Prof. Dr. W. Stumm (EAWAG, Dübendorf), Chemical Processes in Natural Waters. – 16. Juni 1982: Prof. Dr. J. Toussef (Université Claude-Bernard, Villeurbanne), Quelques méthodes d'analyse chimique et de caractérisation des surfaces solides. (Jeweils um 17.15 Uhr im Auditoire C, Collège propédeutique, Université Lausanne-Dorigny.)

Chemische Gesellschaft Zürich. 26. Mai 1982: Prof. Dr. D. Sianesi (Istituto G. Donegani, Montedison, Milano), Synthesis and Chemistry of Fluorinated Polyethers. – 2. Juni 1982: Prof. Dr. J. Wolfrum (Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen), Laserinduzierte chemische Elementarprozesse. – 16. Juni 1982: Paul-Karrer-Vorlesung: Prof. Dr. E. J. Corey (Harvard-University), Flow Reacting Substances, Leukotrienes, and Other Eicosanoids. (Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal 15-G-19 der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, Zürich.)

Eidgenössisch Technische Hochschule Zürich.

Kolloquium für Photographie und Bildverarbeitung. 27. Mai 1982: Dr. W. Grossmann (PMP-Beratung, Russikon), Film und Magnetscheibe; Neuerungen aus Las Vegas. – 10. Juni 1982: B. Arnold (Triemlispital, Zürich), Photographie in der Medizin. – 17. Juni 1982: Prof. T. S. Huang (University of Illinois, Urbana), Image Reconstruction from Incomplete Data. (Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C2, Clausiusstrasse 26, Zürich.)

Jubiläumssymposium

75 Jahre Basler Chemische Gesellschaft

Donnerstag, 17. Juni 1982, 14.00 Uhr
Auditorium im Hochhaus 503/510 der Sandoz AG, Basel.

Prof. Dr. E. Schumacher: «Chemie, eine reife Wissenschaft.»

Prof. Dr. D. Arigoni: «Organische Chemie, eine offene Wissenschaft.»

Begrüssung durch den Präsidenten Dr. P. Rhyner.

Prof. Dr. Ch. Tamm: «Chemie und Basel.»

Prof. Dr. A. Pletscher: «Der Januskopf der Chemie: Herausforderung für den Chemiker.»

Programm und Anmeldekarten sind zu beziehen bei Dr. Beat W. Müller, c/o Ciba-Geigy AG, 4002 Basel.

International Meeting on Isolation, Separation and Structural Determination of Natural Products

September 9–10, 1982, University of Lausanne
Organized by the Phytochemical Society of Europe

The topic will include recent progress in the isolation and separation of natural products (preparative LC, liquid-liquid separation methods and LC-MS) and their structure elucidation (MS of volatile and non volatile compounds, NMR-spectroscopy, chiroptical methods, fluorescence spectroscopy and application of X-ray diffraction).

The programme includes the opening lecture (by Professor K. Nakanishi, New York), twelve plenary lectures and two discussion round-tables.

For further information, contact: Prof. K. Hostettmann, Laboratoire de pharmacognosie et phytochimie, Ecole de Pharmacie, Université de Lausanne, rue Vuillermet 2, CH-1005 Lausanne.

Ausland

IUPAC

Natural Products

August 2–7. 13th Int. symposium on Chemistry of Natural Products. Pretoria, South Africa (Mrs. Jeanne Beck, Symposium Secretariat – S. 219, CSIR, POB 395, Pretoria 0001, Republic of South Africa).

Organic Synthesis

August 22–27. 4th International Conference on Organic Synthesis. Tokyo, Japan (Prof. Teruaki Mukaiyama, Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan).

Coordination Chemistry

August 23–27. 22nd Int. Conference on Coordination Chemistry. Budapest, Hungary (Prof. M. T. Beck, Institute of Physical Chemistry, Kossuth Lajos University, Debrecen 10, H-4010 Hungary).

Pesticide Chemistry

August 29–September 4. 5th Int. Congress of Pesticide Chemistry, Kyoto, Japan (Rikagaku Kenkyusho [The Institute of Physical and Chemical Research], 2-1 Hirosawa Wako-shi Saitama Pref 351, Japan).

Mycotoxins and Phycotoxins

August 31–September 2. 5th Int. Symposium (IUPAC) on Mycotoxins and Phycotoxins. Vienna, Austria (Prof. Palle Krogh, Department of Microbiology, Royal Dental College, Juliane Mariesvej 30², DK-2100 Copenhagen Ø, Denmark).

Theoretical Chemistry

September. International Symposium on Theoretical Organic Chemistry. Dubrovnik, Croatia, Yugoslavia (Dr. Ante Graovac, Institute «R. Bošković», POB 1016, 41001 Zagreb, Yugoslavia).

Chemical Thermodynamics

September 7–10. 7th International Conference on Chemical Thermodynamics. London, UK (Prof. M. L. McGlashan, Department of Chemistry, University of College London, 20 Gordon Street, London WC1H 0AJ, UK).

Buchbesprechungen

Intermolecular Forces

(International Series of Monographs on Chemistry). Their Origin and Determination. By *G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith and W. A. Wakeham*. 1981. XIV + 616 pages. Clarendon Press Oxford. Price. £ 39.50.

Intermolekulare Wechselwirkungen bestimmen den Verlauf von Stossprozessen zwischen Molekülen und damit der chemischen Reaktionen, die Eigenschaften der bulk-Materie und einen wesentlichen Teil des applikatorischen Verhaltensmusters fast aller künstlich hergestellten oder aus der Natur gewonnenen Stoffe. Grenzflächenphänomene, Lösungs- und Quellungsvorgänge, der kolloid-disperse Zustand, Membranprozesse sind intermolekular bedingt. Wir besitzen heute ausgezeichnete Methoden, gewünschte Moleküle herzustellen und ihre intrinsischen Eigenschaften in fast jeder erforderlichen Einzelheit zu charakterisieren. Die Chemie wird überall dort viel schwieriger und das Vorgehen wenig systematisch, wo intermolekulare Erscheinungen dominierend sind. Eine «exakte Wissenschaft» begibt sich dann in die dunstige Atmosphäre von Kochrezepten, das know-why wird durch das ominöse know-how abgelöst und Wissenschaft durch Glauben ersetzt. Man begegnet in der Chemie des 20. Jahrhunderts einer globalen Verdrängungsneurose: Die Chemiker tun das, was sie schon immer gut beherrschten – Synthese und Charakterisierung von Molekülen – noch besser, und überlassen die Lösung der wirklich schwierigen Probleme der intermolekularen Erscheinungen einer Edisonian trial- and error-Methodik, falls soviel Systematik überhaupt darin liegt. Weltweit wird schätzungsweise 80% des chemischen Forschungspotentials für diese Art von Übungen eingesetzt, welche sich selten bis zum Niveau publizierbarer Erkenntnisse durchmauern.

Das vorliegende Buch bringt einen Hoffnungsschimmer: Es sind in den letzten 25 Jahren sehr wesentliche Fortschritte im Verständnis intermolekularer Kräfte zu verzeichnen. Sie sind neuen Messungen zu verdanken, vor allem aus dem Bereich der Molekularstrahlexperimente, der Spektroskopie an Molekülen im stossfreien Raum und in Stosskomplexen sowohl im Gasraum wie im festen Zustand. Ferner sind dank dem Computereinsatz neue Datenauswertemethoden verfügbar geworden, hat das Computer-Simulations-«Experiment» einen festen Platz gewonnen und sind wesentliche neue Erkenntnisse in der theoretischen Beschreibung entstanden.

Das Buch versteht sich in einem gewissen Sinne als eine Fortsetzung des monumentalen Werks «The molecular theory of gases and liquids» von Hirschfelder, Curtiss und Bird (1954). Damals standen die empirischen intermolekularen Potentialansätze vom Lennard-Jones Typ im Mittelpunkt der Beschreibung. Diese haben sich jedoch nicht bewährt zur Deutung der viel präziseren experimentellen Befunde aus molekularen Streuexperimenten und sind jetzt vollständig aufgegeben.

Wer noch mit dem Buch von Hirschfelder et al. «aufwuchs», wird das vorliegende Buch wie einen spannenden Roman lesen: Nach einer knappen historischen Einführung, welche didaktisch geschickt in die Problematik einführt, folgt ein Kapitel über die Berechnung intermolekularer Kräfte. Als erste Anwendung folgt die Behandlung des realen Gases. Der Dynamik der molekularen Stossprozesse werden anschliessend über 100 Seiten gewidmet. Hier kommt eindrücklich zur Geltung, wieviel fundamentale Einsichten dadurch entstanden, dass man das Rutherford'sche Streuexperiment endlich als ein adäquates Werkzeug zur Untersuchung molekularer Erscheinungen (einschliesslich chemischer Reaktionen) akzeptiert hat, was vor allem seit Beginn der sechziger Jahre erfolgt ist. Die kinetische Theorie nicht uniformer verdünnter Gase, also die Beschrei-

bung von Gasen in Kraftfeldern (Boltzmann-Gleichung), führt mit den modernen Potentialen zu neuen Einsichten in die Transporterscheinungen (Viskosität, Wärmeleitung, Diffusion, Thermodiffusion) bei reinen, binären und polynären Gasmischungen. – Die heute sehr aktive Spektroskopie von van der Waals-Molekülen mit optischen Methoden aber auch im Mikrowellen- und Radiofrequenz-Bereich (Molekularstrahl-elektrische Resonanz) zeigt die einander ergänzenden Beiträge von spektroskopischen und Streuexperimenten. Das Kapitel über kondensierte Phasen gibt den Eindruck, dass der enigmatische flüssige Zustand (thermische Zustandsgleichung!) endlich beschrieben werden kann. Die Computer-Simulationen flüssiger Systeme ergeben heute radiale Wahrscheinlichkeitsdichten, welche sich von jenen der Röntgen- oder Neutronenstreuexperimente nicht merklich unterscheiden. Zusammen mit den intermolekularen Potentialen und den Methoden der statistischen Mechanik lassen sich daraus präzise thermische Zustandsgleichungen angeben. Das Schlusskapitel zeigt einen Prospekt des heutigen Standes, der von Edelgas-Systemen über zweiatomige Moleküle, Methan bis zu Benzol und Wasser reicht. Es wird dabei klar, dass Phänomene der intermolekularen Wechselwirkung noch Generationen beschäftigen werden. – In Anhängen werden schwierigere Herleitungen sowie Tabellen über Stoffdaten sowie Fortran-Programme zur Berechnung von Virialkoeffizienten und von Stossintegralen angegeben. Der Inhalt dieses Buches sollte aus den eingangs erwähnten Gründen gleichbedeutend wie die Thermodynamik Eingang in das Chemiker-Curriculum finden. Das vorliegende Werk richtet sich an den Forscher, nicht an den Anfänger. Es fehlen heute noch Texte, welche für den Unterricht geeignet wären.

Ernst Schumacher

Schweizerisches Lebensmittelbuch

Zweiter Band, Ringbuch IV. 18. Lieferung. Kapitel 12: Fleischextrakte, Bouillonpräparate, Sulzen, mit Sachverzeichnis. Kapitel 13: Würzen, Suppen, Saucen, mit Sachverzeichnis. 1981. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, 3000 Bern.

Bei beiden Kapiteln sind für die genannten Lebensmittel die Methoden zur Routinekontrolle von Gehaltswerten auf den neuesten Stand gebracht worden. Sie stützen sich teilweise auf die «Untersuchungsmethoden für die Suppenindustrie» ab, womit die immer enger werdende Zusammenarbeit der Laboratorien für die Qualitätskontrolle in der Lebensmittelindustrie mit denjenigen der amtlichen Kontrolle einmal mehr belegt wird. Neben bewährten und überarbeiteten Methoden (Kreatininbestimmung nach *Hadorn*) haben auch neueste analytische Techniken (enzymatische Bestimmung von Kreatinin und Glutaminsäure) in die Sammlung Eingang gefunden. Neu enthält das Kapitel auch die Bestimmung des α -Aminosäurerückstoffs nach *P. Schenk* und *R. Scherz*. Zum immunologischen Nachweis von Hefeextrakten wird vorerst nur auf die Literatur verwiesen. Dies gilt auch für eine HPLC-Methode zum Nachweis und zur Bestimmung von Kreatinin. Die HPLC wird zweifellos noch weitere analytische Möglichkeiten für diese Lebensmittel öffnen (siehe auch: *H. Sulser*, Die Extraktstoffe des Fleisches, Stuttgart 1978), namentlich bei der Erfassung etwa der geschmacksaktiven Nukleotide, deren Zusatz allerdings bei allen Produkten dieses Kapitels in Konzentrationen erlaubt ist, die sich bei einer guten Herstellungspraxis ohnehin ergeben. Nicht übersehen werden dürfen auch hier die einführenden «Umschreibungen», ferner die «Richtlinien für die Beurteilung und Hinweise zur Analyse» sowie eine Tabelle mit orientierenden analytischen Erfahrungswerten. *E. Baumgartner*

The combustion of organic polymers

International Series of Monographs on Chemistry. By C. F. Cullis and M. M. Hirschler. 1981. X + 419 pages. Clarendon Press: Oxford University Press. Price: £ 37.50.

Es ist dies eine ausserordentlich originelle Abhandlung über das Brandverhalten von Polymeren, das damit erstmals in dieser umfassenden Art in der Fachliteratur dargestellt wird.

Diese komplexen «Reaktions»-Systeme, die in ihrem Ablauf durch Zündung, Flammerscheinung, inkl. Glühen und Schwelen, Sauerstoffverbrauch, Wärme-, Rauch- und Gaserzeugung, bis hin zum Polymerstruktur-Zusammenbruch gekennzeichnet sind, werden hier – nebst den zugehörigen wichtigsten Testnormen – beschrieben. Dabei kommen vornehmlich ASTM-Normen zur Darstellung, auf BS-, JSO- und DIN-Normen wird nur verwiesen. Tabellarisch beigefügte Testwerte, meist von einer Auswahl an Polymeren, illustrieren deren Verhaltensweisen. Von besonderer Bedeutung mag auch der Abschnitt über die Toxizität der Verbrennungsgase sein.

Fundamentale Studien zum Brandverhalten von Polymeren, sowie ein Kapitel über Flammhemmung stellen die zentralen Themen des Buches dar. In ersterem wird auf die thermischen Beständigkeiten und die Abbaumechanismen auf der Basis von Bindungsenergien und Strukturmerkmalen eingegangen, ein Abschnitt, der auch am Recycling von Polymeren Interessierten, wertvolle Informationen gibt.

Für den Polymerverarbeiter mag der Abschnitt über Flammhemmung (inkl. Glühhemmung), die durch Zusätze, durch Einbau von Heteroatomen in die Polymeren, durch Synergismen von beiden, oder durch Abbaureaktionen erzielt werden kann, mit seiner Fülle von Informationen, von besonderem Interesse sein.

Das Werk kann durch seine zahlreichen Tabellen, Figuren und Literaturstellen als aussagekräftige Gesamtdarstellung gewertet werden. Da die einzelnen Polymeren in den verschiedenen Abschnitten zur Sprache kommen, stellen das nach Strukturprinzipien aufgebaute Sammelkapitel am Schluss des Buches, sowie das ausführliche Inhaltsverzeichnis, wertvolle Informationshilfen dar.

F. Lohse

Lexikon sicherheitstechnischer Begriffe in der Chemie

Von W. Berthold und U. Löffler. 1981. 180 Seiten mit 24 Abb. und 47 Tab. Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach/Florida/Basel. Kunststoffeinband. Preis DM 54,-.

Das vorliegende Werk füllt eine Lücke, die wegen der ständigen Zunahme sicherheitstechnischer Begriffe, Prüfmethoden sowie erweiterter nationaler Vorschriften über Einteilung, Handhabung und Transport gefährlicher Chemiestoffe immer grösser geworden war. Bei den meisten Stichworten ist die zugehörige Literatur notiert. Unter Hinweis darauf werden z. B. Prüfmethoden nur knapp beschrieben und mit Abbildungen erklärt. Einzelne Berechnungen, z. B. diejenige der Explosionsgrenzen (S. 71), werden so aber zu wenig überschaubar. Im Lexikon ist auch eine Reihe von Unterlagen aus anderen Ländern als der BRD aufgenommen worden. Leider fehlen dabei Kennworte aus Österreich oder der Schweiz, wie z. B.; Empa, BfU, Suva, Acetylen-, Kesselverein, ESCIS (Expert. komm. für Sicherheit in der chem. Industrie der Schweiz), Sicherheitsbeauftragter oder das Prüfgerät Sedex. Viele Hinweise auf andere Stichworte erleichtern das Suchen. Einzelne fehlen, z. B. IP, Elex-V, Rn-Nr. Schade, dass die Kennworte nicht aussen an den Seiten gedruckt wurden, sie wären leichter auffindbar. Das Buch zeigt wieder einmal drastisch, dass einerseits international und andererseits im Länderbereich eine unnötige Vielfalt von Bestimmungsmethoden, Stoffeinteilungen und Vorschriften existiert. Allein für den Transport per Strasse, Bahn, Post, Binnengewässer, See, Luft gibt es mindestens 10 unter sich ungleiche Codes. Hier wäre eine Remedur bitter nötig.

Bei «Berstscheiben», «Explosionsdruckentlastung» und «Dampfexplosion» fehlt jeweils der Hinweis «allfällig austretende Stoffe so zu versorgen, dass kein Schaden entstehen kann». Flüssigkeiten, die nach Druckentlastung heisser sind als die Siedetemperatur, verdampfen dann z. T. plötzlich und können bis 50m weit sprühen. Durch statische Aufladung oder Metallkatalysatoren würden brennbare sogar entzündet. Bei «Verpuffung» wird auf «Deflagration» hingewiesen, dort fehlt aber die Erklärung. Auf S. 31 fehlt: «Jeder Druckbehälter ist nach einer Detonation durch den Kesselverein zu kontrollieren». In «Reaktionskinetik» wäre zu vermerken, dass «bei kontinuierlichen Prozessen nach jeder Einschleusung eines neuen Stoffes das Zeitverhalten neu zu bestimmen ist». Beim Begriff «Zerknall» sollte ergänzt werden: «Wenn Gemische von Flüssigkeiten mit zugehörigem Gas, bzw. mit Flüssigkeiten zu voll gefüllte Behälter rasch erwärmt werden, besteht Zerknallgefahr» (z. B. Unglück Campingplatz Los Alfaques, 11.7.78). Bei «Zündschutzart» sollte angestrebt werden, dass «überall dort, wo dies durchführbar ist, elektrische Betriebsmittel ausserhalb explosionsgefährdeter Räume aufzustellen sind». Insgesamt darf das Lexikon empfohlen werden. Auf jeder Seite ist erkennbar, dass es von erfahrenen Praktikern geschrieben wurde.

E. Schneiter

Lecture Notes in Chemistry

Vol. 24: Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism. By Hans Primas. 1981. XII + 451 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Soft cover DM 68,-.

Like in the idealized MGM movie, beginning with a volcanic eruption, and pursuing a crescendo to a final climax, this startling book has a preface by Feyereabend and makes the worthwhile warnings "Numerical quantum mechanics is a most important tool for chemistry but it cannot replace thinking" and "no theory can be proved to be free from inner contradictions" before a profound analysis of why it is so difficult to join pioneer quantum mechanics (PQM) consistently with classical physics. In view of the divergent opinions on the Copenhagen interpretation, we may call "The Copenhagen-Las Vegas principle" that "there is no need to open the gambling machines, if they function honestly". Primas reviews ramified mathematical progress ameliorating PQM the last 20 years (including the logic of Jauch and Piron), and emphasizes the Einstein-Podolsky-Rosen correlations between distant systems once having been in contact (found in some experiments, though originally intended to reduce PQM ad absurdum).

There may be a few stubborn chemists who do not believe that the W^* algebra is the panacea; their problem is that the electronic wave-function of an adult elephant (or of the largest known beryl crystal) occurs in a space with more than 10^{30} dimensions, and that the hope of a complete description in a six-dimensional space is now fading. Besides the undoubted success in atomic spectra, quantum chemistry is helpful in "vertical" situations not modifying the nuclear positions (optical excitations and ionizations) but, on the whole, it has been a flop the first 50 years, when nuclei move in chemistry. Primas tries hard to make "chemical bonds" and "molecules" (most solids are not, anyhow) acceptable, and extends the thesis of Pfeifer "chiral molecules—a superselection rule induced by the radiation field". However, the primordial problem may be the stratification of "constituents". Thus, a good description of nuclei may be that they "contain" $(2Z + N)$ u -quarks and $(Z + 2N)$ d -quarks forming, on an instantaneous picture, ephemeral clusters u^2d and ud^2 (previously called protons and neutrons) but also u^6d^6 (α -particles) though the tendency toward closely adjacent $u^{18}d^{18}$ (carbon 12) is far less pronounced.

Primas analyzes the importance of time-scale for the utility of the Born-Oppenheimer separation. If quantum chromodyna-

mics is appropriate, the vacuo is very complicated. Rabelais describes a disputation at Sorbonne "ut chimera in vacuo bombinans possit commodere secundas intentiones". Each profession has its specific temptations, and it is fascinating to watch Primas almost yielding to the "splitting worlds" of Everett which are, intellectually, about as onerous as the (equally irrefutable) monades of Leibniz.

Our present civilization is quite open to "primary probabilities" (no longer showing the nostalgia of Einstein and Planck), and in the neo-romantic epoch since 1968, there is a decline of reductionism and a flowering of holism (which tends to be much more tolerant, except when throwing stones in Paris) and Primas describes these complementary aspects in his final Chapter. A real treasure is the 85 pages of literature references.

Chemists are intuitively prepared for the inexpressible likelihood that the World is far more complicated than the book by Primas. It is hoped that his brilliant ideas percolate into textbooks. Nobody who has been reading this book, can ever sleep again entirely quietly.

C. K. Jørgensen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Se-Selenium. Supplement Volume B 1: Compounds with Hydrogen, Oxygen, Nitrogen. Editor: B. v. Tschirschnitz-Geibler. 1981. 41 ills., XVI + 343 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 933,-.

Seit dem Erscheinen des Hauptbandes «Selen» B im Jahre 1949, in dem die Literatur über Selenverbindungen bis 1947 erfasst war, hat sich in der Selenchemie einiges getan. Verbindungen wie SeO_3 und Se_2O_5 wurden erst nach dem Erscheinen des Hauptbandes rein hergestellt und untersucht. Auch die eingehende Untersuchung der molekularen Eigenschaften von H_2Se , vor allem mittels spektroskopischer Methoden, fällt in die vergangenen drei Jahrzehnte. Durch die Publikation des vorliegenden Ergänzungsbandes B1 kann somit eine empfindliche Lücke im «Gmelin» geschlossen werden. Der Band bildet die Fortsetzung von drei in den letzten zwei Jahren erschienenen Ergänzungsbänden (A 1 bis A 3) zum Element Selen. Die Serie soll mit dem Band B2 abgeschlossen werden. Der Inhalt des vorliegenden, in englischer Sprache abgefassten, Bandes ist eingeteilt in die folgenden Kapitel: 1) «Selen und Edelgase»: 6 Zeilen, keine Verbindungen bekannt. 2) «Selen und Wasserstoff»: 70 Seiten, davon 55 für H_2Se . 3) «Selen und Sauerstoff»: 250 Seiten; neben den reinen Oxiden werden auch Oxosäuren behandelt. 4) «Selen und Stickstoff»: 20 Seiten. Die Literatur ist bis Ende 1980 ausgewertet.

H. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Mn - Manganese. Part C8: Compounds of Manganese with Silicon. By H. Katscher. 1982. 167 ills. XVI + 370 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 998,-.

Die Beschreibung des Elements «Mangan» wurde am Gmelin-Institut vor weniger als zehn Jahren begonnen. In der C-Reihe sind seit 1973 sieben Bände über Manganverbindungen publiziert worden. Der vorliegende Band C8 bildet die Fortsetzung mit der Beschreibung der Silizide und Silikate von Mangan. Ausgehend vom Phasendiagramm des Mn-Si-Systems werden im ersten Teil flüssige und feste Mn-Si-Legierungen und Verbindungen beschrieben. Mn_3Si , Mn_5Si_3 und MnSi existieren als definierte Verbindungen, die beim Abkühlen zum Teil strukturelle und magnetische Phasenumwandlungen zeigen.

Diese Tieftemperaturphänomene sind vor allem in den siebziger Jahren intensiv untersucht worden. Die Phasendiagramme des Systems Mn-Si-O stehen am Anfang des zweiten Teils. Sie illustrieren eindrücklich die Komplexität der Thermodynamik und die daraus resultierende strukturelle Vielfalt dieses Systems. Mangan(II) bildet die beiden Silikate Mn_2SiO_4 und MnSiO_3 , deren Eigenschaften eingehend untersucht worden sind. Mangansilikate mit einer formalen Wertigkeit des Mangans zwischen zwei und drei sind bekannt, aber bis jetzt weniger intensiv untersucht worden. Neben den reinen Siliziden und Silikaten werden, gemäss Gmelin-Tradition, ebenfalls die entsprechenden Verbindungen miteinbezogen, die neben Mangan noch weitere Metalle enthalten. Recht umfangreich sind die Abschnitte über Alkali- und Erdalkalimangansilikate. Der Band ist vollständig in englischer Sprache abgefasst und die Literatur ist bis Ende 1979 ausgewertet.

H. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Fe - Eisen-Organische Verbindungen. Teil A: Ferrocen 5. By Adolf Slawisch. 1981. 10 Fig. XII + 381 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 998,-.

Monosubstituierte Verbindungen des Typs Ferrocen-X sind Gegenstand des Gmelin Bandes Ferrocen 5, wobei die Substituenten X andere Elemente als C, H, Halogene, O und N enthalten. Entsprechend enthält dieser Band einen enorm breit gestreuten Fächer von Einzelinformationen, gegliedert in 17 Abschnitte. Zu den verschiedenen Ferrocenderivaten finden sich Angaben zur Herstellung sowie vor allem spektroskopische Daten. Tabellarische Zusammenstellungen des Materials zu einzelnen Verbindungsgruppen erleichtern den Überblick und das Auffinden der Information über bestimmte Substanzen. Der Band, der die Literatur bis Mitte 1981 erfasst, schliesst mit einem Formelregister für die Bände Ferrocen 1 bis 5.

A. Ludi

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher

Keine Besprechung

Advances in Natural Products Chemistry. Extraction and Isolation of Biologically Active Compounds. Edited by S. Natori, N. Ikekawa and M. Suzuki. Kodansha Ltd. Tokyo. John Wiley + Sons. New York/Chichester/Brisbane/Toronto.

Polymer Degradation. Principles and Practical Applications. By Wolfram Schnabel. Carl Hanser Verlag, München.

Advances in Physical Organic Chemistry. Volume 18. Edited by V. Gold and D. Bethell. Academic Press London/New York/Paris/San Diego/San Francisco/São Paulo/Sydney/Tokyo/Toronto.

Chemistry and Biochemistry of Amino Acids, Peptides, and Proteins. Volume 6. By Boris Weinstein. Marcel Dekker, inc. New York/Basel.

Betäubungsmittelrecht - Suchtbekämpfung mit Kommentar. 2. Ergänzungslieferung. Von Lundt/Schiwy. Verlag R. S. Schulz, Percha

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen



ACHEMA-Ausstellerberichte

Dr. Bruno Lange GmbH, D-4000 Düsseldorf 21

Auf dem Gebiet der Glanz-, Farb- und Transparenzmessung für Oberflächen und Pulver werden folgende bewährte Geräte vorgestellt:

Reflektometer für die objektive Glanzbeurteilung an ebenen Oberflächen;
Farbmessgerät LF90 für spektrale Remissions- und Farbmessungen von Oberflächen und Pulvern nach DIN 5033 bzw. 6174;

Eloxalmessgerät LFE I für die Farb- bzw. Schwärzungsmessung anodisierter Aluminium-Oberflächen unabhängig von der Oberflächen-Rauheit;
Transparenzmessgerät für die objektive Messung der Transparenz bzw. der Lichtdurchlässigkeit für Papiere, Folien und Kunststoffe.

Das erste Mal ist auf einer Messe das neue Farbmessgerät Tricolor LFM 3 zu sehen, das Farbmessungen in Sekundenbruchteilen und mikroelektronisch genau ermöglicht. Es ist das ideale Gerät im Labor, in der Produktion bei der Endkontrolle, in der Warenprüfung und bei Bewitterungstests. Dieses Gerät hat nur drei Funktionstasten; es misst nach der Drei-Filter-Methode gemäss den DIN- und ASTM-Normen.

Bei dem Produktionsbereich Durchflussphotometer für Trübung und Farbkonzentration ist die Geräte-Palette so vielseitig, dass praktisch für jedes Messproblem ein geeignetes Gerät zur Verfügung steht. Es werden Trübungs- und Absorptionsspektrometer angeboten, sie dienen zur Messung von Roh- oder Abwasser, von Reinwasser, von hohen und geringen Trübungen, sie sind für den Betrieb oder das Labor bestimmt.

Auf der ACHEMA werden auch zwei Analysen-Automaten für Farbkonzentrationen vorgestellt; beide Geräte werden an die jeweiligen Parameter des Anwenders angepasst.

Dieser Produktbereich hat in letzter Zeit viel veröffentlicht; am Stand werden Sonderdrucke der Arbeiten «Trübungsmes-

sung in der Praxis» und «Kontinuierliche Chlorbestimmung» sowie ein Poster zur Problemlösung mittels Prozessphotometern abgegeben. Schliesslich werden auch Eintragungen in die Teilnehmerliste für Seminare im zweiten Halbjahr vorgenommen.

Der dritte Produktbereich des Vertriebsbereichs Industriemessgeräte wartet mit einer ganzen Reihe von Messgeräten auf, die bisher auf keiner Messe zu sehen waren. Eine neue Geräte-Familie bilden die tragbaren elektrochemischen Messgeräte LOX (für Sauerstoff), LpH (für pH-Wert), LTC (für Temperatur) und LYS (für Leitfähigkeit). Diese Messgeräte sind speziell für Routinemessungen entwickelt worden, sie sind leicht zu bedienen und zu warten, sie können in der Produktion, im Labor und bei Feldanalysen eingesetzt werden.

Das bewährte mikroprozessorgesteuerte Digital-Photometer LPIW ist jetzt mit Druckerausgang und auch in einer batteriebetriebenen Version lieferbar. Für die CSB-Analyse ist das Gerät jetzt schon mit einer automatischen Auswerteinrichtung ausgestattet. Neu sind auch die digitalen Spektrallinien-Photometer LPC und LPC-A sowie ein Flammenphotometerautomat. Über das erweiterte Dr. Lange Küvetten-Test-Programm zur Wasseranalyse können sich die Besucher ebenfalls am Dr. Lange-Stand auf der ACHEMA informieren.

Halle 6, Stand C9/10 Leserdienst 24

Christ AG, 4147 Aesch

Mobile Wasseraufbereitungsanlagen

Heute werden Wasseraufbereitungsanlagen jeder Art in Gebieten benötigt, die selbst noch nicht über eine erfahrene und leistungsfähige Wasseraufbereitungsindustrie verfügen. Moderne Wasseraufbereitungsverfahren und Fortschritte in der Fertigung vorfabrizierter, transportabler Anlagen- und Anlagenkombinationen in den international normierten Containerabmessungen gestatten heute fast jeden

Bedarf an aufbereitetem Wasser mit mobilen Anlagen zu decken.

Christ-Sedac CT-Anlagen erzeugen aus jedem Oberflächen-Süsswasser gesundes Trinkwasser. Alle Christ-Sedac-CT-Anlagen enthalten je eine Flockungs-, Sedimentations-, Filtrations- und Entkeimungsstufe und können mit weiteren Aufbereitungsstufen ergänzt werden.



Christ-Osmopure CT-Anlagen können durch Gegenosmose aus salzhaltigem, filtriertem Wasser Trinkwasser nach der WHO-Norm erzeugen.

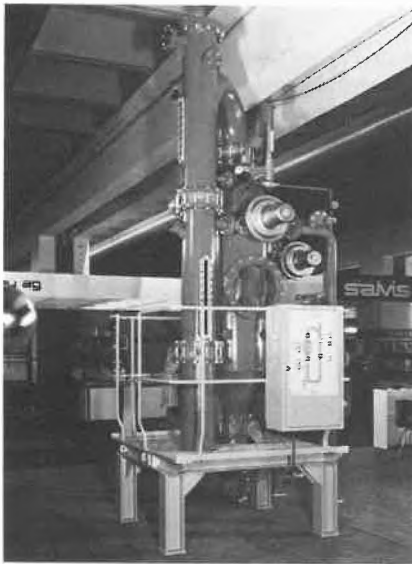
Christ verfügt über erprobte und bewährte Verfahren zu allen in der Wasseraufbereitungstechnik üblichen Einheitsoperationen:

- Flockung
- Sedimentation
- Kiesfilter
- Mehrschichtfilter
- Ausschwemmfilter
- Patronenfilter
- Ultrafilter
- Gegenosmose zur Meerwasserentsalzung
- Gegenosmose zur Brackwasserentsalzung
- Ionenaustausch in getrennten Säulen
- Ionenaustausch in Mischbettfiltern, intern und extern regeneriert
- Pulverharzausschwemmfiltration

Alle diese Behandlungsschritte lassen sich in CT-Anlagen integrieren. Christ liefert nicht nur die Wasseraufbereitungsanlagen in der mobilen CT-Ausführung, sondern auch die dazugehörige Infrastruktur mit Büroräumlichkeiten, Laboratorien, Werkstätten, Lagerräumen, Wohnquartieren, usw. in transportablen Einheiten.

Nitrex das Verfahren zur Nitratentfernung aus Trinkwasser

Nitrat ist eine in Trinkwasser unerwünschte Verunreinigung. Die EG-Trinkwasserrichtlinie lässt ein Gehalt von max. 50 mg NO₃/l zu und Lebensmittelbetriebe sollten Wasser verwenden, welches praktisch frei ist von Nitrat.



Das Christ-Nitrex-Verfahren eignet sich zur selektiven Entfernung des Nitrats aus Wasser. Es arbeitet mit Ionenaustauscharzen, die aus dem Wasser praktisch nur Nitrat entfernen und dabei die Konzentrationen der übrigen Inhaltsstoffe nur wenig verändern. Das übliche Ionenaustauschverfahren zur Nitratentfernung verwendet Industriesalz zur Regeneration, womit viel Chlorid in das behandelte Wasser gelangt. Im Nitrex-Verfahren werden die Ionenaustauschharze mit speziellen Regeneriermitteln wirtschaftlich in die Ionenform übergeführt, welche – mit Ausnahme des Nitrats – mit dem zu behandelnden Wasser im Gleichgewicht steht. Die Regeneration kann im Gleichstrom oder im Gegenstrom erfolgen. Bei grossen Anlagen, z. B. für Gemeindewasserversorgungen, wird das Nitrex-Verfahren, in kontinuierlichen Ionenaustauschanlagen realisiert, die eine wesentliche Senkung der Betriebskosten ermöglichen.

Die Gegenosmose, ein relativ unselektives Verfahren, das praktisch alle Salze aus dem Wasser entfernt, wird dann eingesetzt, wenn eine Entsalzung des Wassers auch aus anderen Gründen wünschenswert ist.

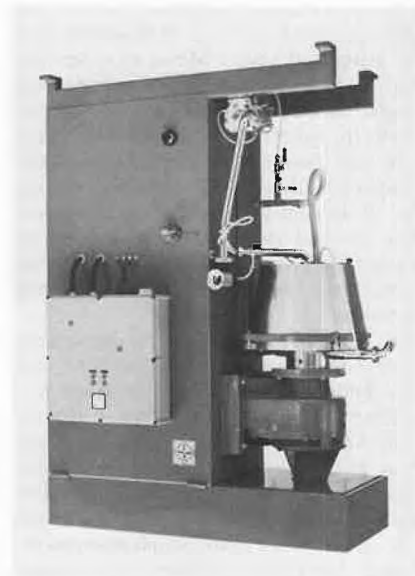
Halle 31, Stand E 8-9

Leserdienst 25

Fryma-Maschinen AG, 4310 Rheinfelden

Die Fryma-Maschinen AG ist ein führender Hersteller von Maschinen zum Nassmahlen, Dispergieren, Wärmeaustauschen und Vakuumentlüften. Typische Anwendungen finden sich in der chemischen, pharmazeutischen und Lebensmittelindustrie bei allen Produkten flüssiger, viskoser oder pastöser Konsistenz. Ihr breites Herstellungsprogramm hat die Fryma auf ihrem Stand in 4 Gruppen unterteilt:

Im Mittelpunkt des Fryma-Standes steht die *CoBall-Mill*, eine Nasskugelmühle, für die der Ausdruck «Welt-Neuheit» zutrifft. Nachdem an der AICHEMA 79 dem Publikum ein erster Prototyp vorgestellt worden war, ist nun eine ausgereifte Konstruktion zu sehen: Die Palette umfasst 5 Baugrössen von der Labor- bis zur Grossproduktionsmaschine. Eine mehrseitige Referenzliste der verkauften Maschinen beweist, dass die Vorteile der *CoBall-Mill* von den Anwendern im Betrieb und im Labor anerkannt werden.



Der Fortschritt der *CoBall-Mill* und zugleich ihr Erfolg liegt in der deutlich höheren Mahlfeinheit sowie in der Möglichkeit, auch hochviskose, pastöse Produkte (z. B. Druckfarben, Kalksteinsuspensionen usw.) zu mahlen, ohne die unerwünschte Begleiterscheinung einer starken Temperaturerhöhung in Kauf nehmen zu müssen.

Ein weiterer Schwerpunkt des Fryma-Standes sind *Nassmühlen* verschiedener Bauart wie Zahnkolloidmühlen, Zahnscheibenmühlen, Korundscheibenmühlen und Lochscheibenmühlen. Diese Mühlen werden nicht nur zum Nassmahlen eingesetzt, sondern auch zum Dispergieren, Emulgieren und Homogenisieren.

In die Gruppe der *Vakuum-, Misch- und Homogenisierungsanlagen* gehört die Pro-

zessanlage VME, die vor allem in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie eingesetzt wird (Herstellung von Crèmen, Salben, Zahnpasta, Rasiercreme usw.). Die Anwendung der vereinfachten Emulgieranlage vom Typ MZM liegt auf dem Gebiet der Salatsaucen, Dressings und Mayonnaisen.

Schliesslich zeigt die Fryma den *Schabwärmeaustauscher Coolmix*, der zum Kühlen und Erhitzen von dickflüssigen und pastösen Produkten eingesetzt wird. Dank der neuartigen Konstruktion (mehrere Kühl-/Heizkammern ringförmig angeordnet)

- a) können sehr gute Wärmeübergangswerte erzielt werden (Verkürzung der Prozesszeiten, Energieeinsparung) und
- b) ist der Platzbedarf der Anlage sehr bescheiden.

Typische Anwendungen: Druckfarben, Schmierfette, Wachse, Schokoladenmassen.

Halle 8, Stand F 13/14

Leserdienst 26

E. Schiltknecht Ing. SIA, 8625 Gossau ZH

Die auf dem Gebiet der Strömungs- und Feindruckmessung spezialisierte Firma E. Schiltknecht Ing. SIA, CH-8625 Gossau ZH, zeigt ein sehr umfangreiches Fertigungsprogramm an tragbaren Betriebsmessgeräten und Laborinstrumenten für die Forschung. Der Betriebsfachmann findet für jede Messaufgabe das optimale Messgerät. Dabei stehen alle 3 Messprinzipien in Form von Flügelradanemometern, thermoelektrischen Anemometern und Stausonden für den ganzen Luftgeschwindigkeitsbereich von 0,01 m/s bis 300 m/s und für Einsatztemperaturen von -50 bis +800°C zur Verfügung. Messinstrumente für Raumklima, Temperatur, Feuchte, Feindruck, Barometerdruck und meteorologische Windmessgeräte runden das Programm ab.

Folgende Neuheiten sind zu sehen:

- *Mini-Air® III* Miniaturflügelradanemometer als echtes Taschenggerät (120 × 49 × 29 mm, 220 g) mit digitaler Anzeige der mittleren Geschwindigkeit und Möglichkeit zum Einsatz als Drehzahlmesser für Ventilatoren usw. Extrem lange Batteriebetriebszeit von 300 Std. Ex-Schutz-Zulassung (Sch)j/(Ex)s i G5.

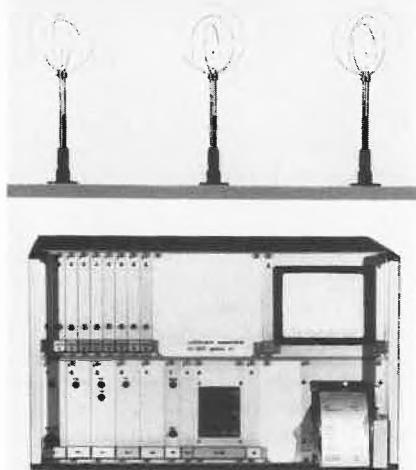


Weltneuheit

– Mini-Air® V Miniaturflügelradanemometer als vielseitiges Strömungsmesssystem mit 3 Messgrößen: Messung der momentanen Strömungsgeschwindigkeit mittels vorteilhafter, leicht ablesbarer Analoganzeige, der mittleren Geschwindigkeit zwecks Volumendurchflussbestimmung in grösseren Kanälen und der Temperatur. Erstmals wird ein Miniaturflügelradmesskopf gezeigt, dessen eigentlicher Flügelradteil bei Beschädigung mit einem Handgriff auswechselbar ist, ohne dabei den empfindlichen Flügel, der für die Eichgenauigkeit massgebend ist, zu beschädigen. Mit einem Ersatzflügelradteil kann eine Reparatur, ohne das Gerät an den Lieferanten zu retournieren, an Ort und Stelle rasch und preiswert vorgenommen werden. Durch spezielle aerodynamische Formgebung des Messkopfes war es zudem möglich, eine grosse Richtungsunabhängigkeit des Messkopfes zu erhalten, die sich gegenüber herkömmlichen Messköpfen besonders bei Luftgeschwindigkeitsmessungen in schlecht zugänglichen Kanälen auszeichnet, wenn die Ausrichtung der Messkopfachse auf die Kanalachse schlecht überprüft werden kann.

Weltneuheit

– Vollautomatischer Raumklima-analysator nach neuer DIN-Norm mit Anschlussmöglichkeit bis zu 18 thermoelektrischen Sonden. Messung und Auswertung aller für die Raumklimatisierung notwendigen Größen wie $v_{50\%}$, $v_{84\%}$, Max., Minimalwerte, Turbulenz, Regression und Temperatur sowie einer Vielzahl weiterer für die statistische Auswertung notwendigen Größen. Für eine Messreihe mit anschaulicher Darstellung auf Bildschirm sowie Protokollierung mit integriertem Drucker werden nur 5 Minuten benötigt.



Das ideale Messsystem für zeitsparende Messungen im Labor und, dank transportabler Ausführung, an Ort und Stelle.

– Meteogebirg höchster Zuverlässigkeit für Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Temperatur, relative Feuchte. Sehr kleine, kompakte Ausführung, eingebaute Heizung (nur 3 Watt notwendig), grösstmöglicher Schutz gegen elektrische atmosphärische Einflüsse, kleiner Anlaufwert von 0.4 m/s, hohe Genauigkeit und Linearität, leichte Montage, steckbar, ohne Nacheichung austauschbare Gebereinheiten.

Halle 1 A, Stand E 15 Leserdienst 32

Metrohm AG, 9100 Herisau

Metrohm zeigt an der ACHEMA 82 ein umfangreiches Programm von Geräten und Zubehör für die verschiedenen elektrochemischen Analysenverfahren. Der Schwerpunkt liegt auf den beiden klassischen Gebieten Potentiometrie und Polarographie. Neben den seit langem eingeführten und bewährten Geräten, die laufend dem neuesten Stand der Technik angepasst werden, sind an Neuheiten auf dem ACHEMA-Stand erstmals zu sehen:

624 Probenwechsler mit 657 Steuergerät

Der Analysenautomat, bestehend aus Probenwechsler mit Probentransportband, Steuergerät und Titriereinheit eignet sich für einfache Routinearbeiten wie auch für kompliziertere Bestimmungsaufgaben. Es können bis zu 33 Proben gestapelt und der Bearbeitungsstation zugeführt werden. Ein zusätzlicher Becher mit Konditionierungslösung, am Schluss einer Charge beigestellt, hält die Messelektroden bis zum nächsten Einsatz in einwandfreiem Zustand. Zur kostengünstigen Automatisierung kann eines von acht permanent gespeicherten Ablaufprogrammen ausgewählt werden. Interface zum Anschluss eines Rechners lieferbar.

646 VA-Processor

Dieses neue, prozessorgesteuerte Kompaktgerät für voltammetrische und polarographische Analysen eröffnet neue Möglichkeiten in der Routine-Spurenanalytik wie in der Forschung. Der 646 VA-Processor zeichnet sich aus durch einfache Bedienung bei grosser Flexibilität. Die Zuverlässigkeit des Polarographierstandes ist gegeben durch ein neuartiges Elektrodenkonzept. Die Bedienungsfreundlichkeit des Messgerätes wird garantiert durch den Methodenspeicher, den Bildschirmdialog, die qualitativ hochstehende Kurvenauswertung und das gedruckte, vollständige Analysenprotokoll.

652 KF-Coulometer

Das leicht zu bedienende Gerät erweitert den Anwendungsbereich der Wasserbestimmung nach Karl Fischer auf Mikromengen zwischen etwa 10 µg und 10 mg Wasser. Da die coulometrische Methode ohne Bürette arbeitet, ist das Gerät sehr kompakt. Die Messzelle wird von der mikroprozessorgesteuerten Elektronik in

ständiger Titrierbereitschaft gehalten. Die Parameter Abschaltverzögerung, Extraktionszeit, Blindwert und Einwaage können jederzeit eingegeben oder geändert werden. Die Anzeige des Titrationsergebnisses erfolgt je nach Wahl in µg Wasser oder als Massenanteil.

654 pH-Meter, prozessorgesteuert

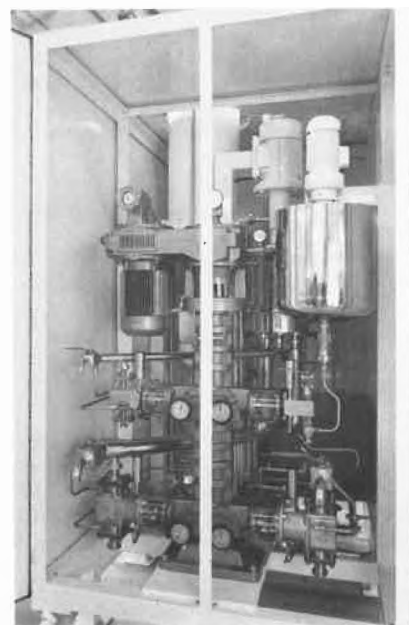
Nicht nur grosse Maschinen, auch ein pH-Meter kann durch die Mikroelektronik an Bedienungskomfort gewinnen. Insbesondere der Eichvorgang wird dank der automatischen Erkennung der Pufferwerte vereinfacht. Mit dem Pt 100 Ohm Temperaturfühler und der driftkontrollierten Messwertübernahme wird die Richtigkeit der Messungen entscheidend verbessert. Differenzmessungen für pH-Wert, Spannung und Temperatur gegenüber einem beliebig speicherbaren Referenzwert eröffnen neue messtechnische Aspekte. Auflösung der Anzeige für pH-Wert: 0,001, für Spannung: 0,1 V, für Temperatur: 0,1 K.

Halle 6 III, Stand Bc 23-25

Leserdienst 33

Brogli + Co AG, 4123 Allschwil

Auch dieses Mal stellt die Brogli & Co. AG, welche sich seit über 40 Jahren mit dem Bau von Misch- und Homogenisiermaschinen beschäftigt, anlässlich der Achema in Frankfurt wieder einige Neuerungen aus ihrem Fabrikationsprogramm vor. Brogli, als eine der führenden Firmen im Bau von Misch- und Homogenisieranlagen für die pharmazeutische, kosmetische und Nahrungsmittel-Industrie, war Pionier im Bau von kontinuierlich arbeitenden Maschinen. Dieses Jahr wird nun die zweite Generation des Brogli-Kom-



pakt-Cremes-Automaten, der BKCA II, präsentiert.

Der Brogli-Kompakt-Cremes-Automat, BKCA II weist gegenüber der Serie I im wesentlichen folgende Vorteile auf:

1. geringerer Stromverbrauch
2. kleinerer Platzbedarf
3. noch einfachere und übersichtlichere Bedienung

Das bewährte Prinzip der Serie I wurde übernommen und die ganze Erfahrung, welche Brogli durch den Bau der vielen Kompakt-Anlagen hat, wurden in optimaler Weise im neuen Modell verwirklicht.



Die Brogli-Kompakt-Cremes-Automaten produzieren kontinuierlich 250, 500, 1000, 2000, 3000 Liter Fertigprodukt per Stunde. Die Maschinen eignen sich zur Herstellung vom Cremes, Emulsionen, Shampoos, Duschgels, Maskara, Schaumbad, Fonde Teint, in der Kosmetik-Industrie.

Emulsionen, Emulsionssalben, Vitamin-Emulsionen, Cremes, etc. in der Pharmaindustrie.

Cremes, Mayonnaisen, Salatsaucen, Cocktail-Saucen etc. in der Nahrungsmittel-Industrie.

Sowie für Schuhcremes und chemisch-technische Emulsionen.

Die Produktionsstufen der Kompakt-Anlagen können folgendes beinhalten:

1. Dosiersystem für flüssige Phasen, wässrig, ölig, Fettphasen oder Suspensionen
2. Emulsionsbildung im Reaktor und Emulgieren des Produktes
3. Homogenisieren mittels Rotor/Stator Homogenisator
4. Kühlen oder Erhitzen im Agitemp Mischer-Kühler mit eingebautem Mischsystem

Neue Generation der Brogli-Reinfilter für die Sterilisation von Salbengrundlagen mittels Filtration. Die Brogli-Reinfilter arbeiten in einer dreistufigen Filtration: Grobfilter

Vorfilter

Sterilfilter

Sie eignen sich zum Filtrieren und Sterilisieren von Salbengrundlagen bis zu einer Feinheit von 0,4 μ m. Sämtliche produktberührten Teile der Filter sind in rostfreiem Stahl und praktisch unbegrenzt regenerierbar.

Der Brogli-Reinfilter ist selbstreinigend und selbststerilisierend. Also auch für klei-

neren Mengen einfach zu handhaben und praktisch zu bedienen.

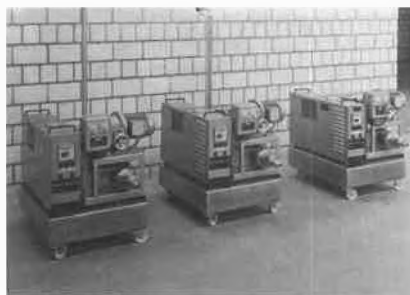
Die Filter werden für verschiedenste Leistungen gebaut und sind mit Produktförderpumpe und Heizung voll ausgerüstet. Dank interner Umwälzheizung sind die Brogli-Reinfilter vom Dampf komplett unabhängig und vielseitig einsetzbar.

Die grosse Erfahrung auf dem Gebiete vom Bau von Maschinen für eine keimarme und sterile Produktion nach GPM-Normen hat sich Brogli zunutzen gemacht und bietet nun auch Maschinen für das keimarme, sterile Mischen, Befeuchten und Granulieren von Pulvern an: bereits bekannt ist Brogli für den Bau von Brogli-Granulatoren

komplett rostfreie Ausführung
spezielle Wellenabdichtung
erhöhte Sicherheit für das Granulat
Neu an der Achema sind:

Granumix, Granulatmischer und Doppelkonus-Mischer mit trennbarem Konus

Im Programm der Maschinen für Steril-Produktion bietet Brogli auch eine Rotor-Stator-Kolloidmühle des Types Collovelox an, welche dem Verwender die Möglichkeit gibt, den Rotor/Stator, sowie die eine Hälfte der doppelwirkenden mechanischen Gleitringdichtung, komplett in montiertem Zustand vom Antrieb zu trennen und als Einheit im Autoklaven zu sterilisieren.



Diese Meteor-Super-Steril Kolloidmühlen können höchsten Ansprüchen gerecht werden.

Die bewährten und bestens bekannten ZAKA-Brogli-Kompakt-Zahncremes-Automaten, welche kontinuierlich 500, 1000, 2000, 3000 kg Zahnpasta pro Stunde vollkommen entlüftet und abfallbereit produzieren, können jetzt auch durch eine Einrichtung zur kontinuierlichen Gelherstellung Conti-Gel ergänzt werden.

Das Gel wird ebenfalls kontinuierlich hergestellt und anschliessend von der Conti-Gel direkt in die ZAKA zur Zahnpasta-Produktion geleitet.

Halle 8, Stand E 5

Leserdienst 34

Dr. W. Ingold AG, 8902 Urdorf

Aus eigener Fabrikation zeigen wir das umfassende Elektrodenprogramm von pH und Redox im Labor. Das Hauptgewicht liegt dabei auf kombinierten Elek-

troden in Normal und Mikroausführungen sowie für Messungen auf Oberflächen und für Einstich. Daneben zeigen wir separate Glas-, Bezugs- und Metallelektroden in allen Varianten. Der Laborbereich wird durch ionen- und gasspezifische Elektroden sowie durch praktische Hilfsmittel wie zum Beispiel den neuen Elektrodenhalter ergänzt. Für die industrielle pH und Redoxmessung werden Eintauch-, Einbau- und Durchlaufgeber für Betriebsbedingungen bis 25 bar und 130°C gezeigt. Gross ist dabei die Auswahl an Werkstoffen und Dimensionen. Speziell für die mikrobiologische Verfahrenstechnik stehen sterilisierbare pH, Redox und Sauerstoffsonden zur Verfügung. Diese Reihe wird jetzt neu durch eine sterilisierbare Kohlendioxid-Sonde ergänzt.

Halle 6II, Stand KL 5-6 Leserdienst 35

PAG Oerlikon AG, 8050 Zürich

Vor wenigen Wochen wurden erstmals die neuesten Waagen von PRECISA vorgestellt, wobei es sich um Analysenwaagen mit einem Wägebereich von 80 g handelt. Zusätzlich zu dieser Kapazität steht eine additive Tara von 30 g zur Verfügung, und die Ablesbarkeit der Geräte ist 0,0001 g.



Weitere bemerkenswerte Punkte dieses Schweizer Produktes sind: serienmässige Unterflurwägevorrückung, Kapazitätsanzeige, Einwägehilfe, Analog- und Digitaldatenausgänge, automatische Kalibrierung und Integrationszeitverlängerung und vieles mehr. Ein entscheidendes Argument ist sicher auch die weltweit gültige 2-Jahres-Garantie, welche eigentlich nur als Qualitäts- und Vertrauensbeweis gewertet werden kann. Entwickelt und hergestellt werden PRECISA-Labor- und Industriewaagen in der Schweiz durch die PAG Oerlikon AG, Zürich.

Halle 6III, Stand K 3-4, L 4

Leserdienst 36

Willi Vögtlin AG, 4015 Basel

Vögtlin Kleinströmungsmessgeräte nach dem Schwebekörperprinzip für senkrechten Durchfluss von unten nach oben. V100-Geräte dienen zur Dosierung und Messung von kleinen Gas- und Flüssigkeitsmengen, z. B. Einperlung bei Niveau- und Dichtemessung, Speisung von Gasanalysegeräten, Spülung von Differenzdruckleitungen, usw.

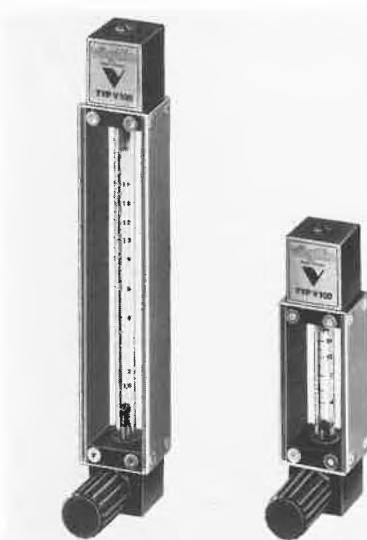
Genauigkeit:

± 5 % bei Skalenlänge 40 mm

± 3 % bei Skalenlänge 100 mm

± 1 % bei Skalenlänge 200 mm

Messbereichsbreite 10: 1



Kalibrierdaten bei Luft bei Wasser	1,21 bar 20°C 20°C		1,21 bar 20°C 20°C		1,013 bar 20°C 20°C	
	Luft l/h	Wasser l/h	Luft l/h	Wasser l/h	Luft l/h	Wasser l/h
	1,2	—	1,2	—	—	—
	2	—	2	—	—	—
	3	—	3	—	—	—
	5	—	5	—	—	—
	8	—	8	—	16	0,4
	16	—	16	—	25	0,63
	40	—	40	—	40	1,0
	60	2,5	60	2,5	60	1,6
	100	5	100	5	90	2,5
	250	12	250	12	140	4
	500	25	500	25	200	6
	800	40	800	40	300	10
	—	—	—	—	500	16
	1200	60	1200	60	800	25
	1400	70	1400	70	—	—

Allgemeine Hinweise

V100-Kleinströmungsmessgeräte werden in drei verschiedenen Baulängen mit sich daraus ergebenden Messtoleranzen und in zwei unterschiedlichen Werkstoffen hergestellt. Alle Typen können mit Strömungsreglern zur Konstanthaltung des Durchflusses, auch nachträglich ausgerüstet werden. An die Geräte, auch solche mit Strömungsregler, können Grenzwertmelder angebaut werden. Die Messkonen sind für genormte Luft und Wasserdurchsätze ausgelegt.

NI/h Luft	l/h Wasser
0,0012–0,9	0,000012–0,0072
0,012–16,8	0,00012–0,066
0,06–15,6	0,0006–0,246
0,06–16,8	0,012–2,16
0,6–114	0,024–2,40
1,2–126	0,12–18
12–720	0,18–17,4
12–750	0,6–51
60–2160	1,8–114
180–4620	

Weitere Messbereiche auf Anfrage

Gegen Mehrpreis können folgende Micro-Messbereiche in die Vögtlin-Kleinströmungsmessgeräte eingebaut werden, dabei ändern die Einbaulängen.

Halle 4, Stand O 2 A

Leserdienst 43

Kokeisl AG, 5000 Aarau

Neuartiges Abfüll-System für Schüttgüter

Die Kokeisl-Abfülltechnik basiert auf der bewährten Kokeisl-Siloaustragung und eignet sich für pulvrige, mehlig, griessige und körnige Schüttgüter, speziell auch für mässig- bis schwerfließende.

Der Kokeisl-Abfüllautomat zeichnet sich aus durch einfache Bauart mit geringer Bauhöhe, er besteht aus Austrag-, Wiege- und Steuerteil. Das Kokeisl-Steuerverfahren ermöglicht die Anpassung an Schüttgewichtsschwankungen und unterschiedliche Flieseigenschaften. Die Gewichtswerte werden von integrierter elektronischer Waage erhalten. Aufgrund exakter Materialstrom-Beherrschung erfolgen die Abfüllungen zuverlässig und praktisch genau auf Sollgewicht.

Dank einfacher Reinigungsmöglichkeit können Produktwechsel rasch erfolgen.

Die Kokeisl AG präsentiert an der ACHEMA 82 einen neuen Steuerteil. Mit dem Kokeisl-Computer-Steuergerät KS-4000 können mehrere Abfüll-Programme gespeichert werden, ebenfalls lassen sich mehrere Abfüllstationen ansteuern. Es besteht die Möglichkeit zur Übernahme von zusätzlichen Steuerfunktionen sowie für Anschluss von Etiketten- und Formulardrucker.

Das Kokeisl-Abfüll-System eignet sich für Einzel- wie auch für Mehrkomponenten-Abfüllungen. Es kann, ähnlich dem Baukastenprinzip, individuellen Bedürfnissen angepasst und ausgebaut werden.

Halle 8, Stand H 23 Leserdienst 44

Fritz Buser AG, 3428 Wiler bei Utzendorf

Korrosionsfeste Auskleidung

Die in den letzten Jahren stark gestiegenen Forderungen der Chemie nach Werkstoffen und Anlagen mit hoher Korrosionsbeständigkeit sind heute weitgehend erfüllbar. Eine Beschichtung mit dem Fluorkunststoff E-CTFE Halar gewährleistet eine optimale Beständigkeit sowohl im basischen, im sauren als auch im Lösungsmittelbereich.

Die ca. 0.45 mm dicke, unter Hochspan-



nung geprüfte Halarschicht ist garantiert porenfrei. Dies wirkt sich schon in der Produktion der Werkstücke günstig aus, indem billigere Grundwerkstoffe verwendet werden können.

Weitere wichtige Vorteile einer Beschichtung mit E-CTFE Halar liegen in der Schlagfestigkeit (Halar ist ein Thermoplast), in der Antihafwirkung (Halar ist ein Fluorkunststoff) und in der Reparaturmöglichkeit.

Typische Anwendungsgebiete dieses hochqualifizierten Beschichtungsmaterials sind alle Anlagen, Maschinen und Teile mit Kontakt zu aggressiven Medien.
Halle 5, Stand T 26 Leserdienst 35

MBR Bio Reactor AG, 8620 Wetzikon

Die Mitarbeiter der Firma MBR AG verfügen über langjährige Erfahrung im Bau von Fermenter-Anlagen. Bei den neu konzipierten Anlagen, die vom kleinsten Laborgerät mit einem Totalvolumen von 2,5 l bis zu den Produktionsanlagen reichen, wurden verschiedene Grundideen konsequent durchgezogen. So besteht z. B. die Möglichkeit, die gleichen Elektroden vom Laborgerät bis zur Produktionsanlage einzusetzen; dies trifft auch für die Messverstärker zu. Für die Regulierung steht ein Systemregler zur Verfügung, der entsprechend dem Prozess programmiert werden kann.

Während der ACHEMA in Frankfurt

zeigt die Firma MBR Bio Reactor AG am Stand D 24, Halle 6 I folgende Anlagen:

1. Mini-Bioreaktor mit einem Totalvolumen von 2,5 l

Die Anlage kann an Ort sterilisiert werden. Sie verfügt über einen leistungsstarken Antrieb und eignet sich sehr gut für kontinuierliche Kulturen. Es können alle Messparameter, wie bei einer Pilot-Anlage möglich, zur Anwendung gelangen.

2. Labor-Fermenter mit einem Totalvolumen von 6-20 l

Da beim Reaktorgefäß zwei verschiedene Durchmesser zur Verfügung stehen und die Glaszylinder in der Länge variiert werden können, hat man bezüglich Geometrie sowie Volumen der Anlage viele Möglichkeiten. Die Wellenabdichtung erfolgt durch eine einfache Gleitringdichtung. Der Aufbau ist jedoch so, dass jederzeit zu einem späteren Zeitpunkt eine zweite Dichtung eingebaut werden kann. Danach kann die Dichtungseinheit mit Dampf überlagert werden.

3. Pilot-Anlage 42 l

Es wird eine Pilot-Anlage von 42 l gezeigt, deren Abmessungen den Betreibernormen DECHEMA entsprechen. Der Rührkessel kann in horizontaler sowie in vertikaler Lage betrieben werden. Dadurch ergeben sich vielfältige Möglichkeiten zur Untersuchung und Optimierung der Rührwerke. Anstelle der Blattrührer können auch Walzen sowie Zylinder mit speziellen Oberflächen eingesetzt werden.

4. Es wird das neue Mess- und Regelsystem gezeigt, mit welchem über 12 Parameter gemessen und geregelt werden können. Dieses Messsystem ist an einen Computer gekoppelt. Mit dem Computer erfolgen Datenerfassung, Grenzwertüberwachung sowie Eingriff in das System, falls bestimmte vorprogrammierte Bedingungen erfolgt sind.

Bei der gesamten MBR Bio-Reaktoren-Reihe handelt es sich um Neuentwicklungen nach modernstem Konzept.

Halle 6 I OG, Stand D 24 Leserdienst 46

Willy A. Bachofen AG, 4005 Basel

An der ACHEMA zeigen wir einen repräsentativen Querschnitt unseres Fabrikationsprogrammes.

Dyno-Mill[®], pat. und pat. angemeldet
Erste horizontale, kontinuierlich arbeitende Rührwerkskugelmühle zur Dispergierung und Feinst-Nassmahlung in völlig geschlossenem System von sehr leichtflüssigen bis hoch viskosen, pumpfähigen Suspensionen.

Sämtliche materialberührten Teile sind leicht auswechselbar.

Baugrößen von 0,3 bis 250 Liter. Neu im Programm *Dyno-Mill* Typ KD 110, speziell für die Lack- und Farbenindustrie, wo grosse Chargen verarbeitet werden.

Turbula[®]-Schüttelmischer, System Schatz
Hochwirksamer Schüttelmischer. Mischt

zwangsläufig dank der dreidimensionalen Umstülpkinematik nach Ing. P. Schatz. Verwendung in allen Bereichen der chemischen Industrie, sowie in der Metallpulverindustrie, der Sprengstoffindustrie, der Atomindustrie. Maschinengrößen von 2 bis 500 Liter.

Pilot-Plant Typ 602

WAB-Vakuumrotationsverdampfer für kontinuierlichen und diskontinuierlichen Betrieb. Verdampferkolben von 20 Liter. Sämtliche materialberührten Teile sind aus Glas. Leichte Montage ohne Spezialwerkzeuge. Lieferbar in normaler- und geschützter Ausführung.

WAB-Schlauchpumpen LP-A

Vielseitig einsetzbare Schlauchpumpe. Lieferbar mit und ohne Antrieb.

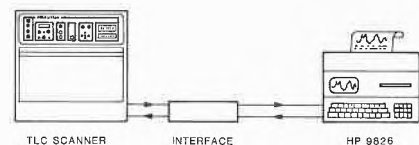
Neu im Programm: LP-A Pumpen mit Antrieb und Auswechselbarkeit im Baukasten-System mit Zahnradpumpen und Impellerpumpen.

Halle 6, Stand F 5

Leserdienst 47

Camag, 4132 Muttenz

Diese Analysenmethode, deren Leistungsfähigkeit und Vorzüge bei bestimmter Aufgabenstellung anerkannt werden, galt bisher als der Automation nicht zugänglich. Den entscheidenden Durchbruch



brachten zwei Geräte, die im Rahmen eines kompletten Analysensystems vorgestellt werden. Der DC-Probeautomat I übernimmt die vollautomatische präzise Dosierung und Positionierung der Proben. Das neueste Chromatogramm-Densitometer führt – wenn mit Rechnersteuerung betrieben – den gesamten Auswertevorgang von der Lokalisierung der Fraktionen bis zur Erstellung des Analysenprotokolls automatisch aus.

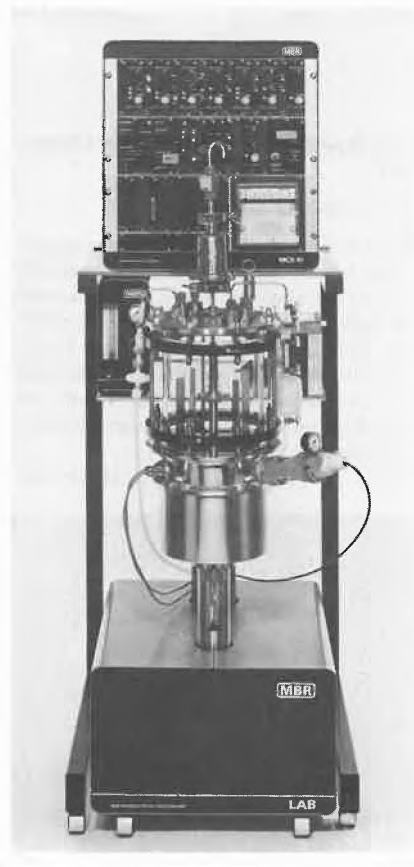
Halle 6 I, Stand D 10/11

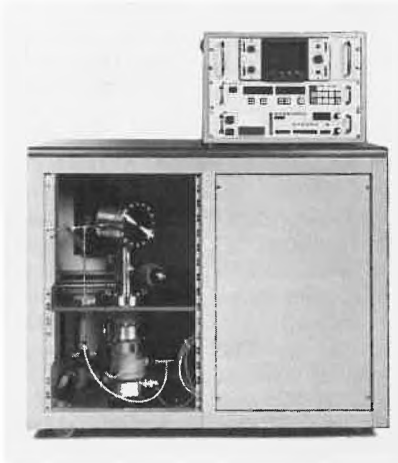
Leserdienst 48

VG Instruments GmbH, D-6200 Wiesbaden

Massenspektrometer-System, Typ 8-80 für Präzisionsgasanalysen zur Prozesskontrolle

Es handelt sich hierbei um ein magnetisches Sektorfeldgerät, das in der Lage ist, schnell und kontinuierlich eine automatische Analyse von Prozessgasen durchzuführen. Eine simultane Messung von bis zu 60 Gasen – resultierend aus 24 verschiedenen Gasströmen – (z. B. Reaktionskammern) – ist möglich. Somit ist die Möglichkeit gegeben, mehrere verschiedene Analysenmethoden, die bisher für solche





Zwecke eingesetzt wurden, durch ein Gerät zu ersetzen. Das 8-80 ist speziell für industrielle Anwendungszwecke ausgelegt und kann aufgrund seines Designs vom Personal im Produktionsbereich zur Überwachung von Eingangs- und Ausgangsgasen ohne Probleme bedient werden.

Die Ansteuerung der zu untersuchenden Gase ist sehr einfach und kann jederzeit durch das Bedienungspersonal in seiner Zusammensetzung verändert werden. Die Kontrolle des Gerätes erfolgt wahlweise über einen für diesen Zweck speziell entwickelten Mikroprozessor oder einen Mikrocomputer. Das Messprinzip eines magnetischen Sektorfeldgerätes bietet die Vorteile der Langzeitstabilität durch geringen Kalibrierungsaufwand und geringe Anfälligkeit für Kontaminationen sowie einer Messgenauigkeit von besser als 1%. Das 8-80 ist durch seine Gerätekonfiguration besonders für die Überwachung von Reaktionsgasen in folgenden Bereichen geeignet: Fermentationsprozesse, Petroleumproduktion, Schutz von Katalysatoren, Kohlevergasung, Stahlherstellungsprozesse sowie bei der Produktion von Ethylenoxid und Ammoniak.

Halle 6 III, Stand M 2/3 Leserdienst 53

Wild + Leitz AG, 8032 Zürich

Ein neues Gerätesystem zur automatischen Aufbereitung und Auswertung optischer Bilder

Leistungsfähigkeit, Flexibilität, Schnelligkeit und Bedienungskomfort sind Anforderungen an ein modernes Bildanalytensystem, die ein erfahrener Anwender stellt. Auch beim neuen LEITZ TAS plus wurden bei seinem Vorgänger diese Anforderungen erfüllt. Merkmale sind: Ein modularer Aufbau für unterschiedliche Aufgabenstellung, nachträglich ausbaubar für sich ändernde Problemstellungen, Prozessorsteuerung der gesamten Bildverarbeitungselektronik sowie des automatisierten Mikroskopsystems, benutzerfreundliche Bedienung durch Lichtgriffel, bewegliches

Bedienpult und alphanumerische Tastatur, ergonomisch gestalteter Arbeitsplatz, Datenverarbeitung und Systemsteuerung durch BASIS-ähnliche Programmiersprache, TASIC. Weiter bietet das LEITZ TAS plus die überlegene Kombination von Hardware und Software für jede Aufgabenstellung der automatischen Bildanalyse. Das Modul für schnelle Densitometrie misst die Grauwerte der Bildstrukturen in 1/50 s. Die Autofocuseinrichtung macht die Automatik komplett und lässt Ihnen Zeit für andere Aufgaben. Die automatische Bildrotation und die UP-gesteuerten Scanningtische geben der Bildanalyse zusätzliche Möglichkeiten der Datenerfassung. Hexagonalraster und binäre Bildspeicher bilden die optimale Kombination für Detailauflösung und schnelle Analysen.

Der bereits bei der Entwicklung verfolgte Grundsatz wird in der Konstruktion der Anlage besonders deutlich: Hardware, wenn es um Schnelligkeit geht, Software, wenn es um Vielseitigkeit der Problemlösungen geht.

Durch den Einsatz modernster Mikroelektronik kann das LEITZ TAS plus bis zu 30 Millionen logischer Elementarscheidungen pro Sekunde fällen. Damit übertrifft dieses Gerät jedes vergleichbare rein software-orientierte Bildanalytensystem.

Halle 6 III, Stand B/C 12-18

Leserdienst 54

Du Pont Instruments, Paul Bucher, 4059 Basel

Neu am Stand der Du Pont ist das Sentinel-System, das mit Hilfe des 4-solvent HPLC-Systems die automatische Methodenentwicklung erlaubt. Das bewährte binäre Gradientensystem (neu auch präparativ), sowie die Komponenten für den isokratischen HPLC-Arbeitsplatz werden ebenso zu sehen sein wie das weiter ausgebaut Programm der ZORBAX Hochleistungsäulen für analytische und präparative Trennungen.



Auf dem Sektor Thermoanalyse wird die neue Dual-DSC-Zelle vorgestellt mit welcher der Probendurchsatz verdoppelt werden kann. Ebenfalls neu ist der dynamisch mechanische Analysator DMA Modell 982 der gegenüber dem früheren Modell 981 wesentliche Verbesserungen aufweist.

Diverse neue Auswerteprogramme zum Steuergerät 1090 machen den schon bisher versatilsten Thermoanalytiker noch attraktiver.

Halle 5, Stand O26-28 Leserdienst 55

Orion Research AG, 8700 Küsnacht

Die Firma Orion Research zeigt eine ganze Reihe von Neuheiten auf ihrem Spezialgebiet, der Messtechnik mit ionenselektiven Elektroden, in den Bereichen:

Labor und Industrie

- Ein neuartiges pH-Meter, das mit jeder gebräuchlichen pH-Elektrode die Temperatur messen kann. Somit werden temperaturkompensierte pH-Messungen möglich, wo die Anwendung eines Temperaturfühlers bisher problematisch war. (z. B. Oberflächen- oder Einstichmessungen, Messungen im Reagenzglas, usw.).
- Die Ross-Elektrode, eine pH-Elektrode, die praktisch keine Temperaturhysterese mehr aufweist und ausserordentliche Stabilitätseigenschaften besitzt.
- Steckkopf-Verbindungen bei pH-Elektroden, weder Kabel noch Elektrode müssen bei der Montage gedreht werden.
- Nachfüllbare pH-Elektroden mit unzerbrechlichem Epoxy-Schaft.
- Eine ultrasensitive Chlorid-Elektrode, Bromid und Jodidinterferenzen können eliminiert werden.
- Einen Chloranalytiker für Industrieanwendungen im Schmutzwasser mit einer Grenzempfindlichkeit von 1 ppb (1 mg/m³).

Biomedizin

- Ein neues Natrium/Kalium-Analysegerät mit ionenselektiven Elektroden für Bestimmungen in Serum, Plasma, Vollblut oder Urin.

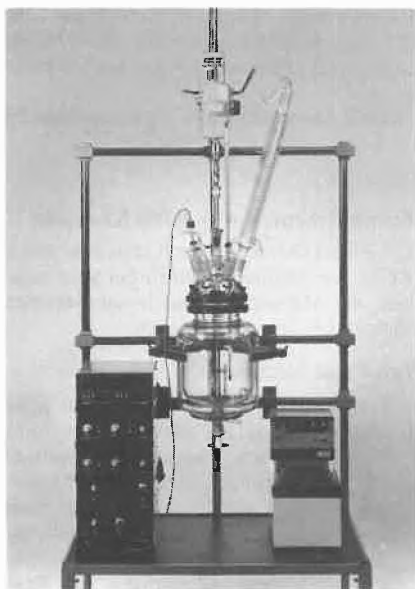
Ferner ist die gesamte Produktpalette vom einfachen, portablen pH-Meter bis zum Mikroprozessor-Ionenmeter zu sehen.

Halle 6.1, Stand G 21-22 Leserdienst 56

Schmizo AG, 4800 Zofingen

Bereits zum dritten Mal präsentiert dieses Schweizer Spezialunternehmen der Laboratoriumstechnik ihr bewährtes Fabrikationsprogramm, ergänzt durch echte Neuheiten.

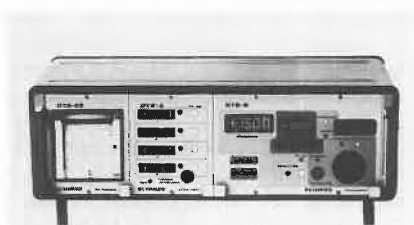
Planschliff-Reaktoren aus Glas, mit dem notwendigen Zubehörmaterial wie Dekkel, Patentklemmen, Verschlüsse, Rührführungen, Thermometer in ZRS-Ausführung, Rührer stellen heute das wohl umfangreichste standardisierte Angebot an Reaktoren aus Glas dar. Dieses auf den Praktiker zugeschnittene Programm lässt



keine Wünsche mehr offen! Einmal mit diesem System gearbeitet fällt es schwer, wieder zum konventionellen «Rund- oder Sulfierkolben» zurückzufinden.

DIS-Programm

Dieses Regel-, Mess- und Anzeigesystem für Pt-100-Messsonden wurde in seinem Konzept so gewählt, dass es problemlos von Hilfspersonal bedient und überwacht werden kann und trotzdem, nebst ein paar



wichtigen Besonderheiten, sämtliche Vorzüge des «grösseren, teureren Bruders» beinhaltet.

Ozon

Die von Schmizo entwickelten und fabrizierten Ozon-Erzeuger für Laboratoriumsbedarf haben eine vollständige Neukonzeption erfahren. Die Ozon-Erzeugeröhren wurden soweit weiterentwickelt, dass sie in der neuen Form absolute Spitzenwerte leisten und der Austausch der Röhrenelemente, unter geringen Kosten, innert wenigen Minuten erfolgen kann.

Schmizo-Wasserveredler

Das von der Schmizo seit über 25 Jahren mit grossem Erfolg hergestellte Kalkschutzsystem, auf der Basis der elektro-physikalischen Wasserbehandlung, findet im Ein-/Mehrfamilienhaus sowie Industrie- oder Grossanlagen Anwendung. Also überall dort, wo Verkalkungen im geschlossenen System wirksam verhütet werden sollen.

Halle 6I, Stand F 6

Leserdienst 57

Schenck AG, 8706 Feldmeilen

Als besonders variantenreiche und platzsparende Ergänzung zu den «Messverstärkern im System 3000» stellt HBM mit den MGT-Ausführungen drei neue Messverstärker-Gruppen vor, die pro 1/8 Frontplattenbreite nunmehr zwei Funktionseinheiten enthalten. Diese Funktionseinheiten können Messverstärkerkanäle sowie Grenzwertschalter, Spitzenwertspeicher und automatische Tariereinheit sein. Mit 155 Kombinationen der Funktionseinheiten bietet HBM für jede Aufgabenstellung einen preisgünstigen und optimal angepassten Messverstärker.

Die MGT-Messverstärker stehen als Trägerfrequenz-Messverstärker mit 225 Hz und 5 kHz Trägerfrequenz sowie als Gleichspannungs-Messverstärker zur Verfügung und können auf Wunsch mit Analog- oder Digital-Anzeiger ausgestattet sein. Die kompakte Bauweise der neuen MGT-Ausführungen ermöglicht z. B., in einem 19"-Einschub 12 Verstärkerkanäle einschliesslich Anzeiger unterzubringen. Die Messverstärker in MGT-Ausführung besitzen die Genauigkeitsklasse 0,2 und sind standardmässig mit einem einstellbaren Tiefpass ausgerüstet.

MGT-Messverstärker werden besonders für industrielle Mess- und Überwachungsaufgaben eingesetzt. Die Bedienungselemente sind durch Abdeckung gegen unerwünschte Zugriffe gesichert. Durch ihre Modulbauweise sind die Geräte servicefreundlich.

Halle 1 a, Stand J 6-8

Leserdienst 58

Laboratoriums- und Apparatechnik

Design einer Mettler-Waage in Hannover ausgezeichnet

Eine internationale Jury hat die elektronische Präzisionswaage Mettler PE 2000 für vorbildlichen Industrie-Design ausgezeichnet und ihr das iF-Emblem 1982 des Vereins «Die gute Industrieform Hannover e. V.» verliehen. Neben formalen Gesichtspunkten beachtete die Jury insbesondere den Einklang zwischen Design



und Gebrauchswert. In den neuen PE-Waagen wurde das Prinzip der elektromagnetischen Kraftkompensation zwar beibehalten, aber grundsätzlich überdacht. Die Wägezelle, bestehend aus Dauermagnet und Spule, erhielt eine völlig neue Formgebung, Grösse und Lage; die Hebelverhältnisse sind extrem verändert. Der Elektronikteil ist auf einer einzigen gedruckten Schaltung zusammengefasst. Eine speziell für Mettler entwickelte integrierte Schaltung und ein Mikroprozessor mit einer verfeinerten Programmierung tragen zur Optimierung von Bedienungskomfort, Funktion und Sicherheit bei. Die PE 2000 hat sich für die Teilnahme an der Ausstellung «Die gute Industrieform» (21.-18. April im Rahmen der Hannover-Messe 82) qualifiziert. Die Schau der prämierten Produkte wird regelmässig von rund 100 000 Interessenten besucht.

Leserdienst 59

Neues rechnergesteuertes UV-VIS-System

Hauptmerkmale des neuen DMS 90-PLUS Spektralphotometers von Varian sind vollautomatischer Betriebsablauf, hervorragende Messeigenschaften im



sichtbaren UV-Bereich und ein günstiger Preis.

Das neue System basiert auf dem DMS 90 UV-VIS Spektralphotometer und arbeitet mit einem Apple II Minicomputer. Die speziell für diese Anwendung geschaffene Software dient der Unterstützung rechnergesteuerter Analysen wie Wellenlängenabstimmung, Einzel- oder Mehrkomponentenmessungen und kinetischer Untersuchungen. Die analytischen Ergebnisse müssen nicht mehr von Hand errechnet werden. Die Bedienungsperson kommuniziert mit dem DMS 90-PLUS in englischer Sprache und braucht keine EDV-Kenntnisse, um das System zu bedienen. Die Software für das System DMS 90-PLUS ist auf Disketten erhältlich. Diese

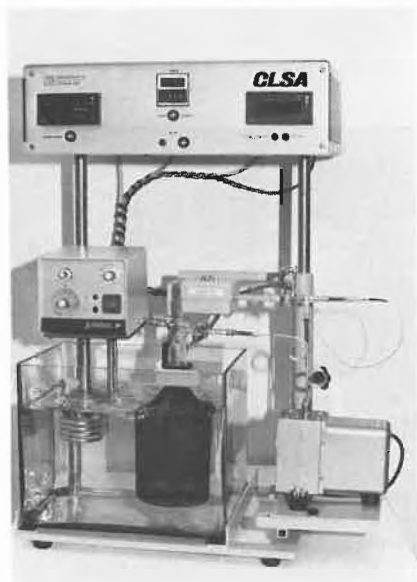
müssen lediglich in die Diskettenstation eingelegt werden, um das gewählte Programm zu starten. Die Analyse selbst erfolgt vollständig rechnergesteuert. Die analytischen Daten werden gesammelt und die Endergebnisse je nach Wahl automatisch als Absorptionswerte, in Prozent T, als Konzentration oder als erste und zweite Ableitung ausgegeben. Die Resultate lassen sich am Bildschirm des Systems anzeigen und für spätere Wiederverwendung auf einer Diskette abspeichern. Mit dem Printer/Plotter können die Daten – falls erwünscht – auch ausgedruckt werden.

Im weiteren ist eine umfangreiche Zubehörpalette verfügbar. Dazu gehören automatische Probenwechsler für Routineanalysen, ein Zusatz für die Messung stark streuender Proben, sowie ein Gel-Scanner; damit lässt sich das System DMS 90-PLUS für vielfältige Analysen einsetzen.

Leserdienst 64

Closed Loop Stripping Analysis CLSA

Das neue CLSA-System bietet dem Spurenanalytiker neue Möglichkeiten organische Substanzen auf einfache Weise direkt und schnell anzureichern. Zu den möglichen Einsatzgebieten gehören z.B. das Umweltschutzlabor, die Verpackungs- und Nahrungsmittelindustrie um nur einige zu nennen.



Die flüchtigen Substanzen werden mit einem inerten Gas oder mit Wasserdampf ausgetrieben und auf einem Mikro-Aktivkohlenfilter, der in einem hermetisch abgeschlossenen Kreislauf eingebettet ist, adsorbiert. Die freigesetzten Substanzen können anschliessend mit einem geeigneten Lösungsmittel aus dem Filter extrahiert oder direkt thermisch desorbiert werden (GC) und mit Trenn- und Identifikationsmethoden (GC-LC-MS) charakterisiert und quantifiziert werden.

Dank einem geschlossenen Loopsystem werden Probleme, verursacht durch Verunreinigungen vom Spülgas, vollständig eliminiert. Die Methode ist ultrasensitiv. Mengen von 1–10 ng Substanz/Liter können problemlos nachgewiesen werden.

Leserdienst 65

Tiefentemperatur-Spektroskopie wird komfortabel

Die bewährten Kryostaten der Oxford Instruments für optische, NMR/ESR, Mössbauer-Spektroskopie u. a. m. werden durch eine Reihe von Kleinteilen und Zubehör, die in einem handlichen Koffer mitgeliefert werden, noch bequemer in der Anwendung. Die Firma hat ferner kürzlich einige neue erwähnenswerte Spitzenleistungen vollbracht:



Die «Dilution Refrigerators» erreichen jetzt 5 mK (0,005 K), ein Hybrid-Supraleiter erreichte kürzlich 15 Tesla (150 kGauss!).

Leserdienst 66

Temperaturmessung in «feindlicher» Umwelt

Die konsequente Ausrüstung neuartiger Techniken erlaubte es, Luxtron mittels



einer patentierten optischen Methode neue Wege in der Temperaturmessung zu beschreiben. Das Temperaturmessele-

ment, bestehend aus einer Fibre-Optical-Probe, welche nicht leitend, nicht metallisch und isolierend ist, erlaubt Messungen im Temperaturbereich von -50°C bis $+200^{\circ}\text{C}$ bei einer Genauigkeit von $0,1^{\circ}\text{C}$. Applikationen: überall, wo metallische Thermoelemente nicht tolerierbar sind sowie Elektrochemie, Biomedizin, Elektronik usw.

Leserdienst 67

Gesamtdatenausgabemöglichkeit für Beckman-Stoffwechsellmessgerät (MMC)

Ein Gesamtdatenausgabesystem für das Beckman-Stoffwechsellmessgerät (MMC) wird von Beckman Instruments als Zusatz angeboten.

Mit diesem System lassen sich verschiedene physiologische Daten von Patienten zur genauen Auswertung deren metabolischen Leistungsfähigkeiten sammeln. Während der Analyse werden die metabolischen Daten auf dem eingebauten Drucker laufend ausgedruckt. Darüber hinaus erhält der Anwender die Ergebnisse leistungsphysiologischer Messungen in tabellarischer oder graphischer Darstellung auf dem zusätzlichen Bildschirm.



Das System besteht aus einem MMC und einem Hewlett-Packard-Rechner, Modell HP-85, der einen Bildschirm, ein Keyboard, einen Drucker, einen 32K-RAM-Speicher und ein Bandgerät beinhaltet. Während eines Leistungstests werden die Patientendaten aus dem MMC und durch den Anwender im System gespeichert. Nach Ablauf des Tests werden die Daten in Form eines Kurzberichtes sowie einer Reihe graphischer Darstellungen ausgegeben.

Das MMC liefert Patientendaten zur Diagnose der Funktionsstörung, zum Erstellen eines Rehabilitationsprogramms oder zur Prüfung sportlicher Leistungsfähigkeiten. Während dieser Untersuchungen können der Blutdruck und die Herzfrequenz gemessen und per Keyboard ins System eingegeben werden.

Die Eingabe von Analysenprogrammen und zusätzlichen Bemerkungen kann vor Ausdruck der Patientenberichte erfolgen. Der Patientenbericht und die graphischen Darstellungen werden zur Aufbewahrung im Patientendossier in endgültiger Form ausgegeben.

Leserdienst 68

Pacific Dichtungstechnik AG in Oensingen, jetzt mit eigener Fabrikation und Lagerhaltung

Die Pacific Dichtungstechnik AG in Oensingen ist eine Schwestergesellschaft der weltweit erfolgreich tätigen Pacific Wietz + Co KG in Dortmund BRD. Seit über 50 Jahren befasst sich Pacific mit der Entwicklung und Herstellung von Gleitring- und Kolbenstangendichtungen.



Für den Vertrieb und die Kundenberatung in der Schweiz war bis 1980 ein Verkaufsbüro in Oensingen eingerichtet. Das Bestreben, einen noch besseren Service und kürzere Lieferfristen für komplette Dichtungen und Ersatzteile zu bieten, rief nach grosszügigeren Räumlichkeiten, einer eigenen Fabrikation und zweckmässiger Lagerhaltung. Nachdem im Jahre 1978 die Pacific Dichtungstechnik AG in Oensingen gegründet wurde, konnte bereits 2 Jahre später der Neubau im verkehrstechnisch sehr zentral gelegenen Oensingen am Jura-Südfuss bezogen werden. Zur Zeit sind 5 Personen im Unternehmen beschäftigt. Mit der Leitung der verschiedenen Abteilungen sind beauftragt worden:

F. Nünlist Einkauf, Buchhaltung, Materialwirtschaft

W. Plüss Verkauf, Versand

Beide sind handlungsbevollmächtigt. Heute umfasst das Leistungsprogramm der Pacific Oensingen

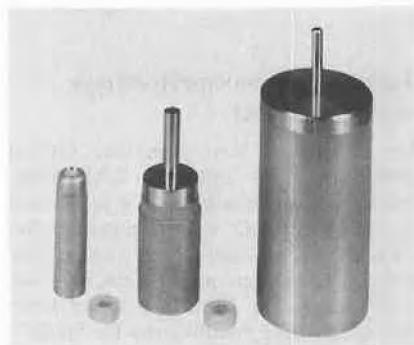
- Herstellung der weltweit bekannten Pacific-Gleitring- und Kolbenstangendichtungen
- Beratung in allen Dichtungsfragen
- Reparaturen
- Montagen

Die breite Palette an Gleitringdichtungen reicht von universellen Dichtungen bis zu Spezialkonstruktionen für Pumpen, Verdichter, Reaktoren, Rührwerke mit Oben-, Unten- oder Horizontalantrieb. Eine grosse Auswahl an Werkstoffen moderner Technologie für Gleitelemente und Nebendichtungen gepaart mit der reichen Erfahrung auf dem Dichtungssektor ermöglichen einen wirtschaftlichen Einsatz selbst bei schwer abzudichtenden Medien.

Leserdienst 70

Edelstahl-Fritten zum Begasen

Edelstahl-Fritten, ein neues Produktionsprogramm der LABOMATIC AG. Allschwil, zum Ansaugen und Begasen von Flüssigkeiten.



Es sind verschiedene Typen erhältlich.

- Frittenscheiben in verschiedenen Durchmessern eingepresst in einen Kel-F Ring.
- Ansaugfritten mit Rohrverschluss 1/8" (3,2 mm) in zwei Grössen.
- Begasungsfritte mit Innengewinde zum einschrauben eines Teflonschlauches A.-Ø 3 mm.

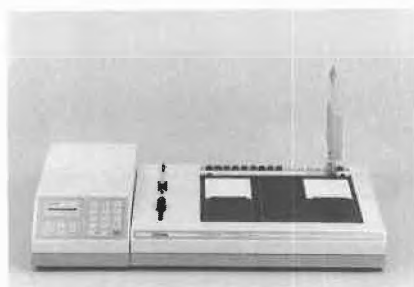
Die Frittenscheiben werden aus einem Edelstahl Sintermaterial von 2 Mikron, die Ansaug- und Begasungsfritten aus 5 Mikron Material gefertigt.

Bei grösseren Stückzahlen können auch andere Grössen und Ausschlussgrenzen gefertigt werden. Dank Eigenproduktion konnten die Verkaufspreise niedrig gehalten werden.

Leserdienst 69

DC-Probenautomat

Der Arbeitsschritt Probenauftragen war bisher nicht nur der arbeitsaufwendigste in der quantitativen Dünnschicht-Chromatographie, er war zugleich mit dem höchsten Verlässlichkeitsrisiko behaftet. Der Camag DC-Probenautomat I führt diese Arbeit nun mikroprozessorgesteuert vollautomatisch aus.



Dosierspritze angeschlossen ist, entnimmt die erforderliche Probenmenge und trägt

Septum verschlossen. Eine Quarzkapillare, die an eine schrittmotorbetriebene Bis zu 16 Proben werden dem Gerät in einem Gläsergestell zugeführt. Die Probengläschen sind – wenn gewünscht – mit das gewünschte Volumen mit wählbarer Dosiergeschwindigkeit auf die DC-Platte auf. Probensequenz und Positionierung können frei gewählt werden. Auch die anschliessende Spülung der Kapillare erfolgt automatisch. Das Probenvolumen kann zwischen 100 Nanoliter und 20 Mikroliter betragen. Das Gerät ist gleichermaßen für konventionelle DC-Schichten als auch für die HPDC geeignet.

Das Auftragen von 16 Einzelproben, z. B. 3 Kalibrierungsstandards und 5 Unbekannte, alle in Doppelbestimmung, auf eine 10 x 10 cm HPDC-Platte dauert ca. 12 Minuten.

Leserdienst 71

Analyse von Aminosäuren mit HPLC

Das automatische HPLC-System als Aminosäuren-Analyser enthält ein neues Detektionssystem mit dem man eine Derivatisierung nach der Trennung durchführen kann. Zum Eluat von der Säule wird ein oxidierendes Reagenz gepumpt, das mit sekundären Aminen, z. B. Prolin, beim Durchlaufen eines Coils reagiert. Es entsteht ein primäres Amin. Die primären Aminosäuren bleiben bei dieser Reaktion unbeeinflusst. Durch Zugabe von o-Phthalaldehyd-Reagenz werden anschliessend



die primären Amine zu stark fluoreszierenden Verbindungen umgesetzt und mit dem empfindlichen Fluoreszenz-Detektor gemessen. Die Aminosäuren können neben der Fluoreszenzderivatisierung auch mit der einfacheren aber weniger empfindlichen Ninhydrin-Reaktion detektiert werden. Die Messung erfolgt dann mit dem UV-Detektor bei zwei Wellenlängen. Mit dem automatischen HPLC-System können nebst Aminosäuren noch typische Trennprobleme aus der Biochemie, wie gelochromatographische Trennungen von Proteinen bis Mw 50000, reversedphase Peptidtrennungen bis etwa 70 Aminosäuren, Nukleotiden und Nucleosiden usw., gemacht werden.

Leserdienst 72

Hochgeschwindigkeits-Flüssig-Chromatographie von Perkin-Elmer

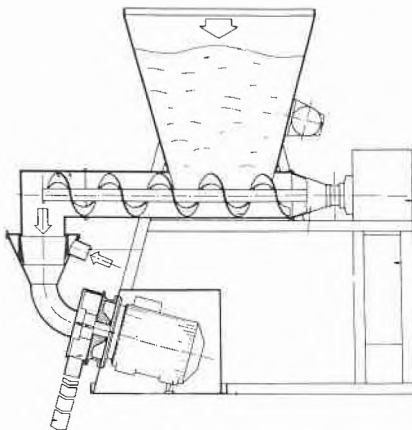
Perkin-Elmer bringt als erstes Unternehmen eine Flüssig-Chromatographie-Anlage für die Hochgeschwindigkeits-Flüssig-Chromatographie auf den Markt, die vom Werk getestet und spezifiziert wird und für die das Werk die Garantie übernimmt. Mit der Hochgeschwindigkeits-Flüssig-Chromatographie können die meisten Analysen unter Aufrechterhaltung des hohen Auflösungsvermögens in weniger als zwei Minuten durchgeführt werden. Bei dieser Technik müssen alle Komponenten des Systems ein geringes Totvolumen und der Detektor kurze Ansprechzeiten aufweisen. Die Anlage für die Hochgeschwindigkeits-Flüssig-Chromatographie ermöglicht die Ausnutzung der optimalen Leistungsfähigkeit der neuen Generation von Hochgeschwindigkeits-LC-Säulen von Perkin-Elmer. Die Anlage besteht aus einem Spezial-Einspritzventil mit sehr geringem Volumen, dem Detektor LC-85 mit der Option Detektor-Mikrodurchflusszelle ($2,4 \mu\text{l}$) und aus den erforderlichen Rohrverbindungen.

Leserdienst 79

Dilumelt

Mischen – kontinuierlich und klumpenfrei!

Neu! Das Mischsystem Dilumelt, in Frankreich mit dem «Prix de l'adaptation industrielle» ausgezeichnet.



Das System eignet sich für das Auflösen schwieriger Pulver in Flüssigkeiten. Die gewünschte Konzentration kann je nach Bedarf kontinuierlich oder diskontinuierlich erreicht werden. Das System ist besonders interessant, wenn Pulver sehr rasch in Lösungen gebracht werden müssen. Verlangen Sie ausführliche Unterlagen mit:

Leserdienst 81

Erweiterte Baureihe von Flüssigstickstoff-Erzeugern

Gedr. Sulzer haben ihre Baureihe von Flüssigstickstoff-Erzeugern erweitert, so



dass sie nun einen Leistungsbereich von 5 bis 24 l/h deckt. Die grösste Einheit der Baureihe ist Linit 25. Sie wurde aus der früheren Linit 20 abgeleitet und weist folgende Verbesserungen auf:

- Erhöhte Produktionskapazität
- Geringerer Energiebedarf
- Einfache Aufstellung
- Minimaler Unterhalt

Die Fähigkeit, längere Zeit automatisch ohne Bedienung arbeiten zu können, bleibt weiterhin ihr Hauptmerkmal. Im unteren Leistungsbereich weisen Linit 5 und Linit 10 mit einer Produktion von 5 bzw. 10 l Flüssigstickstoff pro Stunde dieselben Eigenschaften auf.

Alle Einheiten werden bei Sulzer in Grossbritannien komplett vormontiert und geprüft. Sie sind in Form von zwei Modulen – Kompressor und Verflüssiger – erhältlich.

Leserdienst 82

Ein neuartiger, vollprogrammierbarer Einfrierautomat für biologisches Material

Wer schon einmal versucht hat, Zellen einzufrieren und erfolgreich wieder aufzutauen, kennt die Probleme des Supercooling und der Kristallisationswärme. Um das Supercooling weitestgehend zu vermeiden, sind einige Techniken bekannt. Alle sind mit aufwendiger Manipulation verbunden.

Dieses neue Einfriergerät automatisiert die wohl erfolgreichste dieser Methoden, das Seeding. Dass die Abkühlraten zwischen $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ und $80^\circ\text{C}/\text{min}$ frei programmiert werden können – auch in mehreren unterschiedlichen Teilphasen – ist für ein solch modernes, mikroprozessor-gesteuertes Einfriergerät selbstverständlich.

Der Keltorr 2080 ist mit zwei verschiedenen grossen Gefrierkammern und speziellen Halterungen für Blutbeutel, Pailletten, Minitübs, 2 ml- oder 5-ml-Ampullen lieferbar. Die geringen Abmessungen sowie die Wirtschaftlichkeit im Verbrauch von Flüssigstickstoff entsprechen voll den Erfordernissen des modernen Laboratoriums.

Ausführliche Informationen über diesen neuartigen Einfrierautomaten liegen bereit. Fachberater können Ihnen in Ihrem Labor die Lösung Ihrer speziellen Einfrierprobleme massschneidern.

Leserdienst 83

Neue Firmenschriften

25 Jahre «Platinum Metals Review»

Etwa seitdem Platin in kommerziell interessanten Mengen zur Verfügung steht, sind die Namen von Johnson und Matthey eng verknüpft mit der Bereitstellung von Platin und seinen 5 verwandten Metallen Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium und Ruthenium.

Die für die Platinmetalle charakteristischen chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie etwa hoher Schmelzpunkt, ausserordentliche Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation und Korrosion, bemerkenswerte katalytische Aktivität und gute Duktilität – im Falle von Platin und Palladium – treten in einzigartiger Kombination auf und gewährleisten, dass diese Metalle vorteilhaft in einem weiten Anwendungsbereich einsetzbar sind.

Johnson Matthey hat sich schon immer bemüht, sowohl die Erforschung der Grundlagen als auch der Anwendungstechnik der Platinmetalle anzuregen und zu unterstützen, damit die Verwendung dieser Metalle nicht durch das Fehlen von theoretischen und praktischen Kenntnissen eingeschränkt wird. Solche Kenntnisse sind jedoch von geringem Wert, solange sie nicht jedem zugänglich sind, der sie verwenden kann. Zu diesem Zweck wurde die «Platinum Metals Review» im Jahre 1957 gegründet.

Während der letzten 25 Jahre ist der Umfang der publizierten Informationen in technologischer und wissenschaftlicher Hinsicht enorm gewachsen. Die schliessen zahlreiche Studien über Platinmetalle ein, die immer auch eine gewisse Bedeutung für die Anwendung in der Industrie haben. Viele Publikationen erscheinen zuerst in Fachzeitschriften oder in der lokalen Presse und werden nicht immer von jenem Personenkreis gelesen, der daraus den höchsten Nutzen zur Lösung bestehender oder zukünftiger praktischer Probleme ziehen könnte.

In einem Zeitalter, in dem Spezialisten bemerkenswerte Beiträge zu Fortschritten in fremden Arbeitsgebieten leisten können, ist es für sie nicht immer leicht zu wissen, wo sie brauchbare Informationen suchen oder sogar nach welchen Informationen sie Ausschau halten sollten.

Durch Auffinden, Auswahl und Präsentation ihrer Beiträge bemüht sich daher diese Zeitschrift, einem grösseren Leserkreis bei der erfolgreichen Anwendung der Platinmetalle behilflich zu sein.

Die Jubiläumsausgabe, die kostenlos für Sie zur Verfügung steht, enthält u. a. folgende Beiträge:

- Die wachsende, industrielle Anwendung der Platinmetalle
- Die Sicherung eines steigenden Bedarfs

- Platin-Berstscheiben-Einrichtungen
- Homogene Katalysatoren der Platinmetalle
- Hochtemperatur-Zugfestigkeit von Platin und Palladium
- Platin-Katalysatoren für die Erdölraffination
- Das Palladium-Wasserstoff-System
- Rückgewinnung von Platin aus Ammoniak-Oxydations-Katalysatoren
- Wolfram-Osmium-Legierungen für verbesserte Kathoden
- Neue platinhaltige Krebsverhütungsmittel

Leserdienst 84

Fluka Katalog 1982/83 Biochemikalien/Reagenzien

Der neue Fluka-Katalog 1982/83 ist soeben erschienen. Das vollständige Lieferprogramm an Biochemikalien und Reagenzien der Fluka AG, Chemische Fabrik, CH-9470 Buchs/Schweiz wird darin beschrieben und dürfte wieder das allgemeine Interesse jedes präparativ und analytisch tätigen Chemikers finden.

Es war schon immer das Anliegen der Fluka, ihre Produkte durch Spezifikationen, Formeln und physikalischen Daten genau zu charakterisieren. Die Chemical Abstract Registry Number ist zur genauen Identifikation der Verbindungen aufgeführt und erleichtert etwaige Literaturrecherchen. Hervorzuheben sind die detaillierten Literaturzitate für hunderte von organischen Reagenzien mit Angabe ihrer Anwendung.

Ergänzt wird das alphabetische Lieferverzeichnis durch zahlreiche Zusammenstellungen verschiedener Substanzklassen wie Radical Precursors, Silylating Agents, Strong and Hindered Nitrogen Bases, Chiral Compounds, Quaternary Ammonium Compounds etc.

Das Biochemikaliensortiment ist übersichtlich nach Gruppen gegliedert in einem Sonderteil zusammengefasst, ein Summenformelregister erleichtert das Auffinden komplexer Verbindungen.

Leserdienst 85

«Homogene Katalyse – JMC Produkte und Dienstleistungen»

ein neuer Katalog von Johnson Matthey Chemicals

Das Interesse an homogener Katalyse hat in den letzten Jahren stark zugenommen und der erfolgreiche Betrieb hochentwickelter, homogener Systeme im industriellen Massstab, hat zum besseren Verständnis der damit verbundenen praktischen Probleme geführt.

Die neue Publikation ist für den Personenkreis bestimmt, der in Forschung, Entwicklung oder Produktion homogene Katalysatoren benutzt oder deren Verwendung in Betracht zieht.

Die Publikation enthält:

- Eine Zusammenfassung der Grundbegriffe und Vorteile der homogenen Katalyse
- einen Beitrag zur JMCs Mitarbeit an einer äusserst erfolgreichen Rhodiumkatalysierten Hydroformylierung, dem Niederdruck-Oxo-Verfahren
- eine Zusammenfassung der von JMC angebotenen Produkte und Dienstleistungen
- eine Liste von Reaktionstypen und den Verbindungen, deren diesbezügliche katalytische Wirksamkeit bekannt ist
- Literaturhinweise für weiterführende Studien.

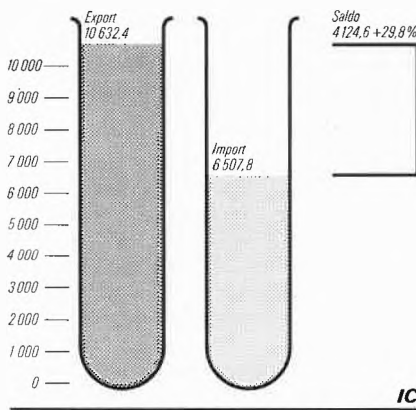
Kataloge bitte anfordern mit:

Leserdienst 86

Chemie-Wirtschaft

Handelsbilanz der Chemie

Aktivsaldo der chemischen Industrie 1981 in Mio. Franken



Die chemische Industrie der Schweiz exportierte im Jahre 1981 Waren im Wert von 10 632,4 Mio. Franken. Gegenüber dem Vorjahr (9 459,2 Mio. Franken) ist damit eine Verbesserung der Ausfuhrergebnisse um 12,4% festzustellen. Im selben Zeitraum haben die Chemie-Importe um 3,6% auf 6 507,8 Mio. Franken (Vorjahr: 6 281,4 Mio. Franken) zugenommen. Dieser Entwicklung zufolge hat sich der traditionelle Aktivsaldo im Chemie-Aussenhandel um 29,8% vergrössert und belief sich 1981 auf 4 124,6 Mio. Franken. Im Vorjahr hatte sich bei einem Saldo von 3 177,8 Mio. Franken ein Rückgang von 9,9% ergeben.

Was die Exporte betrifft, konnten 1981 ausser einigen anteilmässig wenig ins Gewicht fallenden Sektoren alle wichtigen Sparten verbesserte Ausfuhrresultate verzeichnen. Die Zuwachsraten betragen je

Neue Broschüre über aliphatische Carbonsäuren

Die Hoechst AG hat eine neue Broschüre über aliphatische Carbonsäuren herausgebracht. Darin wird eine Übersicht über die aus laufender Produktion lieferbaren synthetischen Verbindungen gegeben. Die Palette umfasst gradkettige, verzweigte, ungesättigte und gesättigte sowie substituierte Produkte.

Die Broschüre enthält eine Gesamtübersicht der Kennwerte und sicherheitstechnische Angaben, die dem Chemiker die Auswahl eines speziellen Produktes erleichtern. Anregungen für die Verwendung der aliphatischen Carbonsäuren geben die Kapitel Eigenschaften, Umsetzungen und Anwendungsmöglichkeiten.

Leserdienst 87

nach Sektor bis zu 20%. Bei den Chemie-Importen wiesen mit Ausnahme der ungeformten Kunststoffe sämtliche Hauptgruppen Importzunahmen (bis maximal + 18,1%) auf.

Guter Geschäftsabschluss bei Sandoz

Der Verwaltungsrat der Sandoz AG hat an seiner Sitzung vom 25. März 1982 vom Ergebnis des Geschäftsjahres 1981 Kenntnis genommen.

Der Konzernumsatz erhöhte sich um 17,7% auf 5 766 Mio. Franken.

Der Konzerngewinn stieg von 202 Mio. auf 227 Mio. Franken. Die Währungsentwicklung führte zu namhaften Kurs- und Bewertungsverlusten, welche die Ertragsrechnung mit 128 Mio. Franken belasteten.

Der Cash Flow verbesserte sich um 55 Mio. auf 543 Mio. Franken.

Die Investitionen nahmen von 257 Mio. auf 305 Mio. Franken zu. Die Abschreibungen beliefen sich auf 316 Mio. Franken.

Für Forschung und Entwicklung wurden 463 Mio. Franken oder 8% des Konzernumsatzes aufgewendet.

Der Mitarbeiterbestand im Konzern erhöhte sich infolge erstmaliger Konsolidierung akquirierter Gesellschaften. Er liegt mit 36 353 um 894 über dem Vorjahresbestand.

Im Stammhaus nahm der Umsatz um 8% auf 1 668 Mio. Franken zu. Der Reingewinn beträgt 81,4 Mio. Franken. 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.

Forschung, Wissenschaft

Einige neue Monomere und Polymere*

Rolf C. Schulz

Institut für Organische Chemie, Universität Mainz, D-6500 Mainz

Abstract

As an introduction the different chemical methods for obtaining new polymers are reviewed. The ring-opening polymerization of some cyclic acetals can produce well-defined copolymers with regular sequences. By incorporation of C-C double-bonds into the main chain of polyetheracetals chemical modifications and cross-linking of the polymers are possible. Recently, 2-isopropenyl-naphthalene became available in technical scale; this new monomer forms homopolymers and blockcopolymers with interesting properties (for instance thermoplastic elastomers).

By N-chlorination and N-trifluoroacetylation of polyamides polymeric reagents are obtained which are useful for the oxidation or trifluoroacetylation of low molecular compounds. Because of the good solubility of the N-trifluoroacetyl polyamides they can also be used for the determination of molecular-weights by GPC, light scattering or osmotic pressure as well as for NMR spectroscopy. The N-alkylation of polyamides or polyethyleneimines is a new way for the preparation of branched polymers.

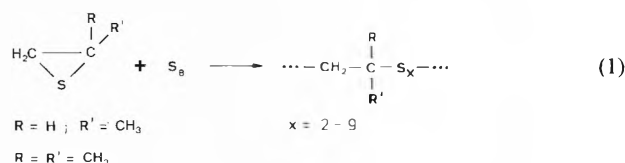
Einleitung

Obwohl eine grosse Zahl von synthetischen und natürlichen Polymeren bekannt ist, besteht doch sowohl vom wissenschaftlichen als auch vom anwendungsbezogenen Standpunkt aus ein permanentes Interesse an neuen Polymeren mit besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Die organische Chemie und die Polymerchemie bieten zur Gewinnung von neuen Polymeren verschiedene Möglichkeiten.

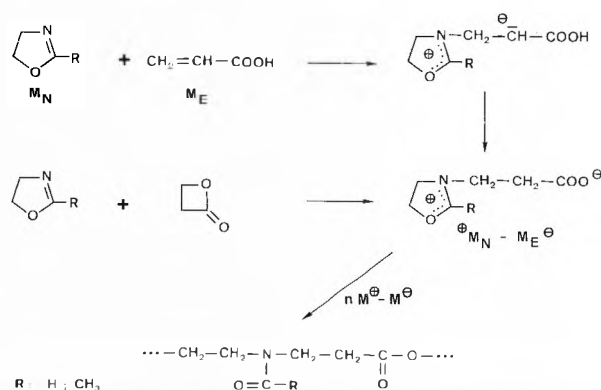
a) Entwicklung neuer Initiatoren, mit deren Hilfe entweder bekannte Monomere in anderer Weise polymerisiert werden können oder die bisher nicht polymerisierbare Verbindungen einzusetzen erlauben. Beispiele sind die Redox-Systeme (*W. Kern* [1]), die Alfin-Katalysatoren (*A. A. Morton* [2]), Mischkatalysatoren nach *Ziegler* und *Natta* [3], Metathese-Katalysatoren (*N. Calderon* und *G. Dall'Asta* [4]), Inifer-Systeme (*J. P. Kennedy* [5]) oder die kürzlich von *Sinn et. al.* [6] beschriebenen Zirkon-Alumoxan-Komplexe.

b) Durch die Entdeckung neuer Polyreaktionen können Polymere erhalten werden, die sich in ihrer chemischen Struktur und damit auch in den physikalischen Eigenschaften grundlegend von den bekannten unterscheiden. Hierzu sei auf die «Vierzentren-Photopolymerisation» (*M. Hasegawa* [7]) und die topochemische Polymerisation von konjugierten Diacetylenen (*H. Wegner* [8]) hingewiesen.

c) Die Copolymerisation ist eine schon lange angewandte Methode zur Gewinnung von Polymeren mit besonderen Eigenschaftsmerkmalen. Sie liefert dann ganz neuartige Produkte, wenn es gelingt, ungewöhnliche Monomerkombinationen zur Polymerisation anzuregen oder eine regelmässige Abfolge der Monomereinheiten (konstitutionell und/oder konfiguratativ geordnete Sequenzen) einzustellen. Besonders bemerkenswerte Beispiele sind die durch einen «Zwitterionen-Mechanismus» (*T. Saegusa* [9]) erhältlichen alternierenden Copolymeren aus einem nucleophilen Monomeren (M_N) (z. B. Oxazolin) und



Schema 1:

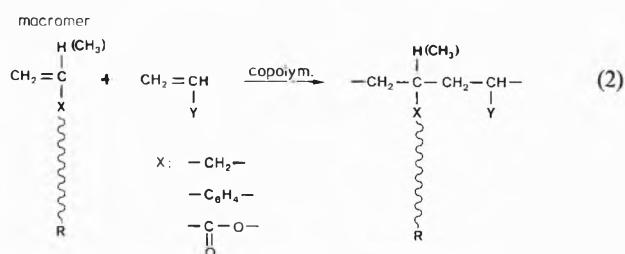


* Vortrag gehalten anlässlich des 7. Internationalen Makromolekularen Symposiums in Interlaken, 21. 5. 1981, durch neueste Resultate ergänzt.

Eingang des Manuskripts: 28. 3. 1982.

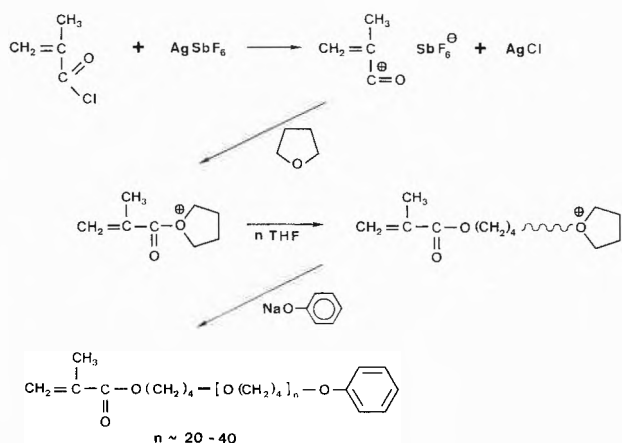
einem elektrophilen Monomeren (M_E) (z. B. Acrylsäure oder Propiolacton) (siehe Schema 1) sowie die Copolymeren aus Episulfiden und elementarem Schwefel (St. Penczek [10]) (Gleichung 1).

d) Selbstverständlich kann man auch durch Einsatz neuer Monomere bei bekannten Polyreaktionen eine grosse Vielfalt von neuen Polymeren erhalten. Von dieser Möglichkeit wird sehr häufig Gebrauch gemacht, insbesondere dann, wenn man den Makromolekülen ganz bestimmte Eigenschaften verleihen will, wie z. B. Fähigkeit zur Komplexierung von Metallionen, gezielte Freisetzung von Pharmaka, Ausbildung von smektischen oder nematischen Phasen, photochrome oder thermochrome Übergänge usw. Aus der großen Fülle von Beispielen sei hier nur auf eine bestimmte Art von neuen Monomeren hingewiesen, die als «Makromere» bezeichnet werden. Es handelt sich dabei um Oligomere oder kurzketzige Polymere, die eine ungesättigte Endgruppe enthalten, die ihrerseits wieder zur Polymerisation befähigt ist. Die Copolymerisation einer Vinylverbindung mit einem Makromeren führt zu definiert verzweigten Makromolekülen (Gleichung 2).



Zur Synthese von Makromeren sind besonders ionische Oligomerisationen oder Polymerisationen geeignet [11, 12]. Ein Beispiel ist in Schema 2 gezeigt.

Schema 2:



e) Die chemische Modifizierung von natürlichen oder synthetischen Polymeren ist eine seit langem angewandte Methode, um Polymere mit neuen Eigenschaften zu erhalten [13]. Hierzu zählen z. B. die Gewinnung von

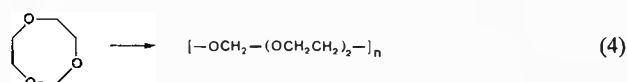
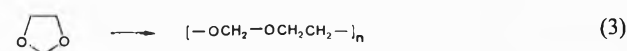
Ionenaustauscherharzen, polymeren Reagenzien [14], Enzymharzen [15], Trägern für Affinitätschromatographie, Merrifield-Synthesen [16] sowie neuerdings Polymere für Flüssigphasen-Synthesen [17]; auch die Dotierung von Polyacetylenen [18], die zu elektrisch leitenden Polymeren führt, ist hier zu nennen.

Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf die Schilderung eigener Ergebnisse zu den unter d) und e) genannten Methoden. Zahlreiche weitere neue Polymere sind in den Jahresrückblicken 1980 und 1981 zu finden [19].

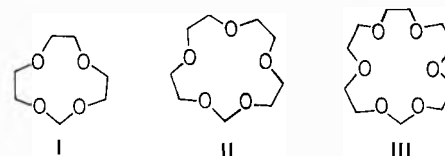
1. Ringöffnende Polymerisation von cyclischen Acetalen

Kinetik und Mechanismus der kationischen Polymerisation von 1,3-Dioxolan wurden schon ausführlich untersucht [20]. Es entsteht ein Polymeres, das aus einer regelmässigen Folge von Oxymethylen- und Oxyethylen-Einheiten aufgebaut ist (Gleichung 3).

Obwohl es durch eine Homopolymerisation gebildet wird, kann es bezüglich der Struktur als ein alternierendes 1:1-Copolymerisat aus Formaldehyd und Ethylenoxid betrachtet werden. Ferner war bekannt, dass die kationische Polymerisation von 1,3,6-Trioxacyclooctan (1,3,6-Trioxocan) ebenfalls zu einem regulären Copolymeren mit Sequenzen aus jeweils einer Oxymethylen- und zwei Oxyethylen-Einheiten führt [21].

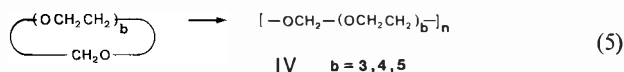


Es ergab sich daher die Frage, ob auch höhergliedrige cyclische Acetale polymerisierbar sind und ob hierbei die in den Monomeren vorgegebene Sequenz erhalten bleibt. Durch Reaktion von Paraformaldehyd mit Triäthylglykol, Tetraäthylglykol und Pentaäthylglykol wurden die entsprechenden 11-, 14- und 17-gliedrige Ringacetale I, II und III hergestellt [22]. Sie stellen eine homologe Reihe dar mit jeweils einer Oxymethylengruppe und 3, 4 oder 5 Oxyethylengruppen. Diese Monomeren können unter den üblichen Bedingungen mit kationischen Initiatoren polymerisiert werden [23, 24, 25]. Als besonders geeignet erwies sich Trifluormethansulfonsäure.



Aus 1,3,6,9-Tetraoxacycloundecan (I) erhält man z. B. farblose, wachsartige Polymere, deren Molekulargewichte je nach Versuchsbedingungen zwischen 10000 und 300000 liegen. Aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren

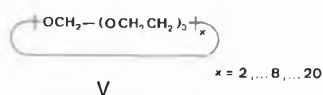
ergibt sich eindeutig, dass bei der Polymerisation weder die Bruttozusammensetzung noch die Sequenz der Bausteine verändert wurde. Demnach liegen regelmässige Copolymere vor mit einer Folge von jeweils einer Oxymethyleneinheit und drei Oxyethyleneinheiten. Ganz Analoges gilt für die beiden anderen genannten cyclischen Acetale. Die Struktur der so erhaltenen Polymeren lässt sich somit in folgender Formel IV beschreiben. Wegen



ihres regelmässigen Aufbaues handelt es sich um neue Polymere, die auf andere Weise (z. B. Copolymerisation zwischen Trioxan und Ethylenoxid oder Dioxolan) nicht erhältlich sind. Diese Polymeren sind sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch sehr gut in Wasser löslich. Sie bilden ähnlich wie Polyoxyethylen mit Jodjodkalium oder Alkalirhodaniden Additionsverbindungen.

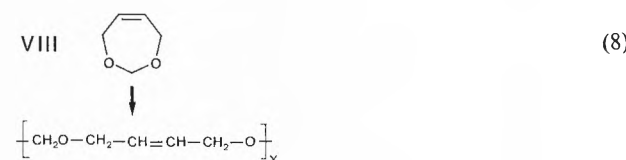
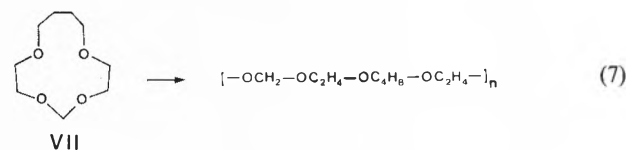
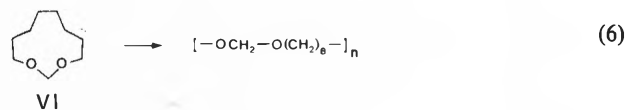
Die Glastemperaturen liegen bei etwa -60°C , die kristallinen Schmelzpunkte betragen beim Polymeren mit $b = 3$ $0-5^\circ\text{C}$, bei $b = 4$ und 5 27 bzw. 29°C .

Im Verlaufe der Polymerisation bildet sich eine homologe Reihe von cyclischen Oligomeren. Im Falle des 1,3,6,9-Tetraoxacycloundecans wurden die ersten 8 Glieder dieser Reihe in präparativem Massstab gewonnen und identifiziert [26]. Es handelt sich in der Tat um makrocyclische Etheracetale mit 22 bis 88 Ringatomen (V). Jede dieser Verbindungen ist selbst wieder polymerisierbar und bildet die gleichen Polymeren wie das Monomere selbst. Trotz der formalen Ähnlichkeit dieser Makrocyclen mit den Kronenethern sind sie zur Komplexbildung und als Phasentransferkatalysatoren ungeeignet.



Gelchromatographisch kann man cyclische Oligomere bis zum Polymerisationsgrad von etwa 20 nachweisen. Die im Gleichgewicht vorliegenden Konzentrationen der einzelnen Oligomeren entsprechen exakt der von Jacobson, Stockmayer, Flory und Semlyen abgeleiteten Gleichung [27]. Über den Bildungsmechanismus für diese Oligomeren und Polymeren wurde an anderer Stelle schon berichtet [28].

Das an den genannten 3 Monomeren gezeigte Prinzip ist variierbar. Auf entsprechende Weise wurden u. a. noch folgende cyclische Acetale hergestellt und durch ringöffnende Polymerisation die entsprechenden regulären Copolymeren erhalten: 1,3-Dioxacycloundecan (VI), 1,3,6,11-Tetraoxacyclotridecan (VII), 4H,7H-1,3-Dioxepin (VIII) [29]. Insbesondere die letztgenannte Verbindung ist bemerkenswert, da hierbei ein ungesättigtes Polyacetal entsteht.



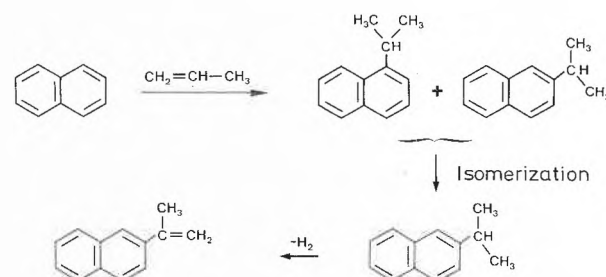
Die cis-Struktur der im Monomeren vorliegenden Doppelbindung bleibt bei der Polymerisation vollständig erhalten. Durch Addition von z. B. Wasserstoff, Brom, Sulfonylchloriden oder Jodisocyanat an die Doppelbindungen können die Polymeren chemisch modifiziert werden. Die Reaktion mit Persäuren ergibt eine neue Art von polymeren Epoxiden, die zu weiteren Additions- und Kondensationsreaktionen befähigt sind. Diesbezügliche Versuche sind noch im Gange.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass sowohl dieses ungesättigte Acetal wie auch die oben genannten untereinander oder mit Trioxan oder Dioxolan copolymerisiert werden können und somit entsprechend Punkt c) in der Einleitung Polymere mit andersartiger chemischer Zusammensetzung erhalten werden können.

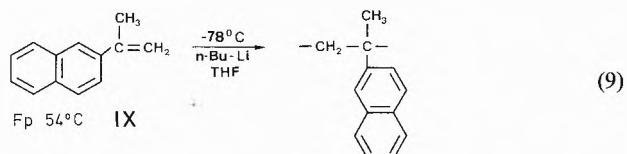
2. Anionische Polymerisation von 2-Isopropenyl-naphthalin

Die anionische Polymerisation von 2-Isopropenyl-naphthalin (IX) wurde 1963 von Hopff und Lüssi [30] im Zusammenhang mit anderen α -substituierten Vinylverbindungen beschrieben. Da dieses Monomere im Labormaßstab nicht einfach herzustellen ist, taucht es nur sehr selten in der Fachliteratur auf. Nachdem es aber seit kurzem durch ein bei der Bergbau-Forschung AG entwickeltes Verfahren gemäss Schema 3 in hoher Reinheit

Schema 3:



(Fp 54 °C) zugänglich geworden ist, haben wir uns systematisch mit der Polymerisation dieses Monomeren befasst. Mit radikalischen Initiatoren ist zwar keine Homopolymerisation möglich, jedoch entstehen unter bestimmten Bedingungen Copolymere mit z. B. Maleinsäureanhydrid, Maleinimid, Acrylnitril und Butylmethacrylat [31]. Mit kationischen Initiatoren entstehen nur Oligomere [32]. Am besten geeignet zur Gewinnung von Polymeren ist die mit Butyllithium in THF initiierte anionische Polymerisation [33]. Da die Ceiling-Temp. bei



etwa + 24 °C [30] liegt, arbeitet man zweckmässigerweise bei 0 °C und darunter. Bei Einhaltung entsprechender Versuchsführung verläuft die Reaktion nach Art einer «lebenden Polymerisation», d. h. ohne Abbruch, und man erhält sehr eng verteilte Polymere. Es sind farblose Pulver, die leicht löslich sind in z. B. Benzol, Toluol, Pyridin, THF und Chlorkohlenwasserstoffen; sie sind unlöslich in Alkoholen, Aceton und Methyläthylketon. Die durch Lichtstreuung und durch GPC (nach Kalibrierung mit Polystyrol) bestimmten Molekulargewichte liegen je nach Versuchsbedingungen zwischen 13 000 und 300 000; die Uneinheitlichkeiten $U = (M_w/M_n) - 1$ zwischen 0,06 und 0,2. Wie sich aus den 90 MHz ¹H-NMR-Spektren im Bereich von $\delta = 0 - 2,5$ ppm ergibt, enthalten die Polymeren mit mittleren Molekulargewichten etwa 50 % syndiotaktische Triaden; die hochmolekularen Proben sind weitgehend ataktisch.

Hervorzuheben sind die thermischen Eigenschaften. Ein Vergleich der Glastemperaturen von Polystyrol, $T_g = 90$ °C, Poly(α -methylstyrol), $T_g = 185$ °C, und Poly(β -vinylnaphthalin), $T_g = 151$ °C, liess für Poly(2-isopropenylnaphthalin) einen noch höheren Wert erwarten. Tatsächlich wurden Glastemperaturen oberhalb 200 °C gefunden; für $T_{g\infty}$ ergab sich 221 °C. Ein thermischer Abbau setzt erst oberhalb von 290 °C ein; es wird nahezu quantitativ das Monomere zurückgebildet. Das gleiche gilt auch für die Copolymeren mit Butylmethacrylat.

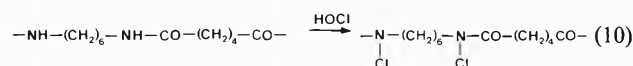
Die hohe Glas Temperatur und die Möglichkeiten der lebenden Polymerisation waren der Anlass, nach den üblichen Methoden Diblock- und Triblock-Copolymere, insbesondere mit Butadien herzustellen. Man erhält thermoplastische Elastomere mit sehr guten Elastizitätseigenschaften [34]. Im Elektronenmikroskop kann man nach Kontrastierung der Butadien-Blöcke mittels Osmiumtetroxid lamellare oder zylindrische Phasentrennungen erkennen.

3. Chemische Modifizierung von Polyamiden und Polyurethanen

Die meisten Reaktionen zur Modifizierung wurden an linearen oder vernetzten Polymeren ausgeführt, deren

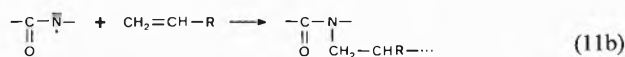
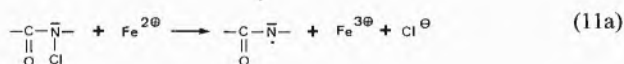
Makromoleküle aus Kohlenstoffketten bestehen. Bei Reaktionen mit Heterokettenpolymeren, wie z. B. Polyester oder Polyamiden, ist im allgemeinen auch mit einem Kettenabbau zu rechnen. Im folgenden soll über Polymere mit Amid- oder Urethangruppen berichtet werden, in denen die H-Atome am Stickstoff durch andere Gruppen ersetzt sind. Ausgangsmaterialien sind Polyamide vom AABB-Typ (z. B. Nylon 6,6, Nylon 6,10, Trogamid T), vom AB-Typ (z. B. Nylon 6, Nylon 8, Nylon 12), Polyurethane, N-monosubstituierte Polyacrylamide oder Poly-N-vinylcarbamate.

Durch Einwirkung von tert. Butylhypochlorit in Tetrachlorethan oder wässriger unterchloriger Säure erhält man die entsprechenden polymeren N-Chlor-Derivate [35] (z. B. N-Chlorpolyamid 6,6 gemäss Gleichung 10).

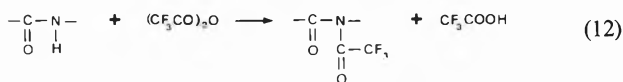


Der Gehalt an N-Chlorcarbonamidgruppen lässt sich durch die Wahl der Versuchsbedingungen variieren und kann bis 100 % der Theorie betragen, ohne dass ein merklicher Kettenabbau eintritt. Die N-Chlorpolyamide sind, ähnlich wie niedermolekulare N-Halogenamide oder -imide (wie z. B. Bromsuccinimid), starke Oxidationsmittel und eignen sich daher als polymere Reagenzien zur Oxidation von Alkoholen, Thiolen, Thioethern [36] usw. Diese Reaktionen verlaufen bei 20–40 °C nahezu quantitativ, auch dann, wenn das N-Chlorpolyamid im Reaktionsmedium unlöslich ist. Man kann es daher nach der Reaktion durch Filtration leicht abtrennen oder auch die Reaktion in einer Säulenordnung durchführen. Eine Regenerierung des Polymeren in der Säule durch Behandlung mit unterchloriger Säure ist leicht möglich.

Bei der Redox-Reaktion zwischen N-chloriertem Nylon 6,6 und Eisen-II-salzen im wässrigen Medium entstehen intermediär Radikale (Gleichung 11a); in Gegenwart von z. B. Acrylnitril erhält man Pfropfcopolymere [37] (Gleichung 11b). Auch beim Bestrahlen mit UV-Licht wird die N–Cl-Bindung homolytisch gespalten; durch Folgereaktionen wird die Amidgruppe zurückgebildet, und ausserdem tritt Vernetzung ein [38].

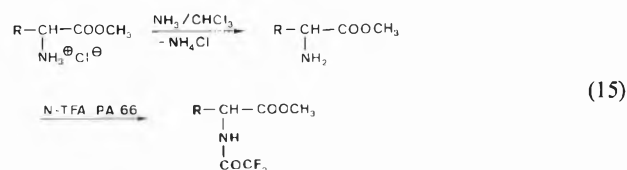
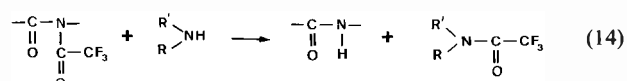
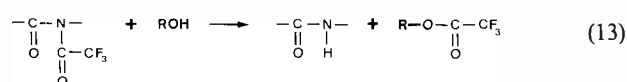


Von den obengenannten N-Acylierungs-Reaktionen ist die Trifluoracetylierung von besonderem Interesse [39]. Sie verläuft bei Einwirkung von Trifluoressigsäureanhydrid zwischen 0 und 25 °C mit meist vollständigem Umsatz und ohne Kettenabbau (Gleichung 12). Durch die Substitution der H-Atome entfällt die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken. Demzufolge sinken die Erweichungspunkte stark ab, die Kristallinität



verschwindet; ausserdem sind die Trifluoracetyl-Polyamide in vielen organischen Lösungsmitteln löslich, in denen die Polyamide unlöslich sind, wie z. B. Chloroform, Methylenchlorid oder THF. Die für den Einsatz als Kunststoffe und Fasern wichtigen Eigenschaften der Polyamide gehen somit durch die N-Acylierung völlig verloren. Andererseits ist aber die Überführung in leicht lösliche Derivate von beträchtlichem analytischem Interesse, denn hierdurch werden die üblichen Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung von Polymeren durch GPC, Lichtstreuung, Osmose auch auf Polyamide anwendbar [40]. Copolyamide oder Polyesteramide können nach der Trifluoracetylierung NMR-spektroskopisch bezüglich ihrer Bruttozusammensetzung und ggf. auch ihrer Sequenz analysiert werden.

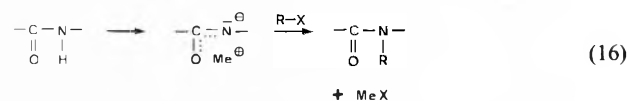
Trifluoracetyl-Polyamide, insbesondere N-Trifluoracetylpolyamid 6,6, haben sich sehr bewährt als polymere Reagenzien, da sie schon bei Zimmertemperatur in homogener Lösung, aber auch in heterogener Reaktion Alkohole, primäre, sekundäre Amine sowie Aminosäureester und Dipeptidester in die entsprechenden Trifluoressigsäureester bzw. -amide überführen [41] (Gleichungen 13–15). Der Vorteil gegenüber den üblichen nieder-



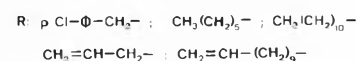
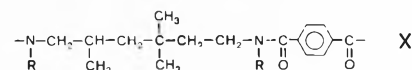
molekularen Trifluoracetylierungs-Reagenzien besteht unter anderem darin, dass keine freie Säure oder andere Nebenprodukte entstehen und dass überschüssiges polymeres Reagenz durch Filtration abgetrennt werden kann. Die trifluoracetylierten Alkohole, Amine und Aminosäureester können gaschromatographisch getrennt und identifiziert werden, wie an einem Testgemisch aus 7 Aminosäureestern gezeigt werden konnte. Racemisierung tritt hierbei nicht ein. Mit optisch aktiven N-Trifluoracetylpolyamiden sind auch enantioselektive Reaktionen möglich [42]. Schliesslich sei noch erwähnt, dass N-Trifluoracetylpolyamide als Aktivatoren bei der anionischen Lactam-Polymerisation eingesetzt werden können [43]. Sie wirken ähnlich beschleunigend wie die üblicherweise verwendeten niedermolekularen Aktivatoren (Isocyanate, Säurehalogenide oder Anhydride).

Unter bestimmten Bedingungen werden sie in die neu gebildeten Polyamidketten eingebaut, wodurch Blockcopolyamide entstehen.

Seit kurzem befassen wir uns auch mit der N-Alkylierung von Polyamiden. Hierzu werden diese zunächst in die Alkalamid-Derivate überführt [44] und anschliessend mit Alkylhalogeniden umgesetzt [45] (Gleichung 16).

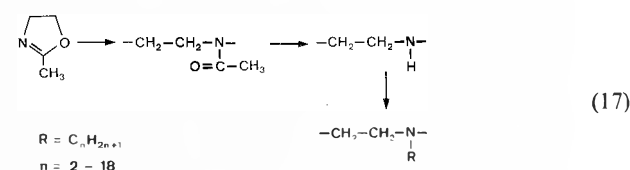


Vollständige Umsätze wurden vor allem beim Trogamid T erzielt (X). Es gelang auf diese Weise, langkettige



aliphatische Seitenketten mit bis zu 18 C-Atomen einzuführen. Wegen der einheitlichen Länge der Seitenzweige und ihrer Verknüpfungspunkte stellen diese modifizierten Polyamide besonders regelmässig gebaute Pfropfcopolymerere dar. Das Schmelzverhalten lässt auf eine Seitenkettenkristallisation schliessen. Durch die angegebene Reaktionsfolge können auch Seitenketten mit funktionellen Gruppen (z. B. C=C-Doppelbindungen) eingeführt werden, die weitere Umsetzungen an den Polyamiden ermöglichen.

Die N-Alkylierung von linearem Polyethylenimin, das, ausgehend von 2-Methyloxazolin, dargestellt wurde, führt ebenfalls zu definiert verzweigten polymeren Aminen (Gleichung 17).



Danksagung

Die hier geschilderten eigenen Untersuchungen wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 41 sowie durch die Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung finanziell gefördert. Wir danken hierfür ebenso wie für die Überlassung von Chemikalien durch die Firmen BASF AG, Hoechst AG, Bergbau-Forschung AG.

Literatur

- 1 W. Kern: Makromol. Chem. 1, 209, 229, 249 (1948); 2, 48 (1948).
- 2 A. A. Morton: Ind. Eng. Chem. 42, 1488 (1950); Rubber Age 72, 473 (1953).
- 3 K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil und H. Martin: Angew. Chem. 67, 541 (1955); G. Natta, Angew. Chem. 68, 393 (1956); siehe hierzu auch L. L. Böhm: Angew. Makromol. Chem. 89, 1 (1980).

- 4 *G. Natta, G. Dall'Asta* und *G. Mazzanti*: *Angew. Chem.* 76, 765 (1964);
G. Dall'Asta: *Makromol. Chem.* 154, 1 (1972);
E. A. Ofstead und *N. Calderon*: *Makromol. Chem.* 154, 21 (1972).
- 5 *J. P. Kennedy, S. Y. Huang* und *S. C. Feinberg*: *J. Polym. Sci.*, *Polym. Chem. Ed.* 15, 2801, 2869 (1977); *J. P. Kennedy*: *Makromol. Chem. Suppl.* 3, 1 (1979); *Polym. J.* 12, 609 (1980); weitere neue Initiator-Systeme für kationische Polymerisationen siehe *A. Ledwith*: *Makromol. Chem. Suppl.* 3, 348 (1979).
- 6 *H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer* und *R. Woldt*: *Angew. Chem.* 92, 396 (1980).
- 7 *M. Hasegawa* und *Y. Suzuki*: *J. Polym. Sci. B5*, 813 (1967); *M. Hasegawa*: *Advan. Polym. Sci.* 42, 1 (1982).
- 8 *G. Wegner*: *Z. Naturforsch.* 24b, 824 (1969); *Makromol. Chem.* 154, 35 (1972);
V. Enkelmann, R. J. Leyrer und *G. Wegner*: *Makromol. Chem.* 180, 1787 (1979).
- 9 *T. Saegusa, H. Ikeda* und *H. Fujii*: *Macromolecules* 5, 354 (1972);
T. Saegusa: *Angew. Chem.* 89, 867 (1977); *Makromol. Chem. Suppl.* 3, 157 (1979).
- 10 *S. Penczek* und *R. Slazak*: *Nature* 273, 738 (1978);
A. Duda und *S. Penczek*: *Makromol. Chem.* 181, 995 (1980).
- 11 *P. Rempp, P. Masson, J. S. Vargas* und *E. Franta*: *Plaste Kautschuk* 28, 365 (1981);
J. S. Vargas, E. Franta und *P. Rempp*: *Makromol. Chem.* 182, 2603 (1981).
- 12 weitere Methoden siehe:
Y. Kawakami, K. Inagaki, Y. Yamashita, und *L. J. Mathias*: *J. Polym. Sci.*, *Polym. Lett. Ed.* 19, 629 (1981);
M. Maeda und *S. Inoue*: *Makromol. Chem.*, *Rapid Commun.* 2, 537 (1981);
T. Nishimura, M. Maeda, Y. Nitadori und *T. Tsuruta*: *Makromol. Chem.* 183, 29 (1982).
- 13 *G. G. Cameron*: *Macromolecular Chemistry*, London, The Royal Society of Chemistry, Vol. 1, 350 (1980).
- 14 *H. Morawetz*: *Pure Appl. Chem.* 51, 2307 (1979);
G. Manecke und *P. Reuter*: *J. Polym. Sci.*, *Polym. Symp.* 62, 227 (1977);
M. A. Kraus und *A. Patchornik*: *Macromol. Rev.* 15, 55 (1980);
G. Manecke, M. Stärk und *A. Krämer*: *Plaste Kautschuk* 28, 489 (1981).
- 15 *G. Manecke* und *H. G. Vogt*: *J. Polym. Sci.*, *Polym. Symp.* 67, 133 (1980).
- 16 Übersichtsbericht: *Ch. Birr*, *Aspects of the Merrifield Peptide Synthesis*, Springer-Verlag, Heidelberg 1979.
- 17 *K. Geckeler, V. N. R. Pillai* und *M. Mutter*: *Advan. Polym. Sci.* 39, 65 (1981).
- 18 *G. Wegner*: *Makromol. Chem. Suppl.* 4, 155 (1981).
- 19 *Nachr. Chem. Techn. Lab.* 29, 90 (1981); 30, 118 (1982).
- 20 *S. Penczek, P. Kubisa* und *K. Matyaszewski*: *Advan. Polym. Sci.* 37, 1 (1980).
- 21 *D. Weichert*: *J. Polym. Sci. C* 16, 2701 (1967);
D. Fleischer und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 162, 103 (1972).
- 22 *K. Albrecht, D. Fleischer, C. Rentsch, H. Yamaguchi* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 178, 3191 (1977).
- 23 *R. C. Schulz, K. Albrecht, C. Rentsch* und *Q. V. Tran Thi*: *Ring-Opening Polymerization*, in: *ACS Symposium Series*, Edit. T. Saegusa, E. Goethals, Vol. 59, S. 71;
Y. Yamashita und *Y. Kawakami*: *ibid.*, Vol. 59, S. 99.
- 24 *Y. Yamashita*: *Preprints IUPAC Makro Mainz, 1979*, Vol. 1, S. 196.
- 25 *R. C. Schulz, K. Albrecht, W. Hellermann, A. Kane* und *Q. V. Tran Thi*: *Pure Appl. Chem.* 53, 1763 (1981).
- 26 *C. Rentsch* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 178, 2535 (1977);
K. Albrecht, D. Fleischer, A. Kane, C. Rentsch, Q. V. Tran Thi, H. Yamaguchi und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 178, 881 (1977).
- 27 *C. Rentsch* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 179, 1403 (1978).
- 28 *R. C. Schulz, K. Albrecht, Q. V. Tran Thi, J. Nienburg* und *D. Engel*: *Polymer J.* 12, 639 (1980).
- 29 *W. Hellermann* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.*, *Rapid Commun.* 2, 585 (1981).
- 30 *H. Hopff* und *H. Lüssi*: *Makromol. Chem.* 62, 31 (1963).
- 31 *D. Engel* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 180, 2987 (1979);
A. Akimoto, D. Engel und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.*, *Rapid Commun.* 2, 673 (1981).
- 32 *D. Engel* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 180, 2991 (1979);
J. Coudane, M. Brigodiot und *E. Marechal*: *Polym. Bull.* 1, 465 (1979).
- 33 *D. Engel* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 182, 3279 (1981).
- 34 *D. Engel* und *R. C. Schulz*: 27th IUPAC Symposium, Strassburg 1981, Abstracts, Vol. 1, S. 198.
- 35 *H. Schuttenberg* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 143, 153 (1971);
K. Hahn und *R. C. Schulz*: *Angew. Makromol. Chem.* 50, 53 (1976).
- 36 *H. Schuttenberg* und *R. C. Schulz*: *Angew. Makromol. Chem.* 18, 175 (1971);
H. Schuttenberg, G. Klump, U. Kaczmar, S. R. Turner, R. C. Turner und *R. C. Schulz*: *J. Macromol. Sci.-Chem.* A7, 1085 (1973);
Y. Sato, N. Kunieda und *M. Kinoshita*: *Chem. Lett.* 1979, 1023;
T. Sato und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 180, 299 (1979).
- 37 *K. V. Phung* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 180, 1825 (1979).
- 38 *A. Banihashemi* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 179, 855 (1978);
E. J. Günster und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 181, 289 (1980).
- 39 *H. Schuttenberg* und *R. C. Schulz*: *Angew. Chem.* 88, 848 (1976); *Int. Ed.* 15, 777 (1976).
- 40 *E. Jacobi, H. Schuttenberg* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.*, *Rapid Commun.* 1, 397 (1980);
S. Russo et al.: 27th IUPAC Symposium, Strassburg 1981, Abstracts, Vol. 1, S. 384;
G. Meyerhoff und *K. Weisskopf*: *Polymer*, im Druck.
- 41 *E. J. Günster* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 180, 1891 (1979);
H. Tesch und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 182, 2981 (1981).
- 42 *E. J. Günster* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 181, 643 (1980).
- 43 *H. W. Tesch* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.*, *Rapid Commun.* 2, 667 (1981).
- 44 *H. A. Kashani, J. A. Barrie* und *M. H. George*: *J. Polym. Sci.*, *Polym. Chem. Ed.* 16, 533 (1978).
- 45 *B. Espenschied* und *R. C. Schulz*: *Polym. Bull.* 5., 489 (1981).

Self-Organization of Amphiphilic Molecules: Micelles and Micro-Phases*

H.-F. Eicke

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel

Abstract

The self-organizational formation of reverse micelles in binary surfactant/solvent mixtures and of aqueous microphases in ternary water/surfactant/oil systems is reported. In particular, recent results regarding the surface thermodynamics (interfacial free energy) of individual microphases, electro-optical pulsed Kerr-effect measurements to study various dipolar relaxation processes, and conductive percolation phenomena in these thermodynamically stable emulsions are discussed. Finally, applicative aspects of microphases in various scientific and technological domains are mentioned.

Introduction

The interplay of many sub-systems, like atoms, molecules, generally unanimated systems, may form (eventually spontaneously) spatial, spatio-temporal, or temporal structures. This kind of self-organizing from complete disorder [1] reminds one of typical phase transitions. If the sub-systems increase in size and/or complexity these self-organizing processes may occur inter- and intramolecularly (cf. e.g. «polysoaps» [2]). This paper will discuss phenomena created by the interaction of relatively simple molecular species (low molecular weight surface active molecules) in binary and ternary fluid mixtures. Nevertheless the wealth of information which is obtained might be surprising. Also, many phenomena should be of more general interest beyond the particular context considered in the following report.

Micelles

Our particular interest is concerned with the self-assembly of amphiphilic molecules, i. e. surfactants or soaps, as they are frequently called. Due to their peculiar structure being composed of a hydrophilic and hydrophobic moiety, (hence being «amphiphilic»), these molecules tend to accumulate in interfaces or, in cases where the interfaces are negligible compared with the volume of the system, to assemble above a particular concentration, the critical micelle concentration, a thermodynamically well-defined constant of the surfactant-solvent system. The resulting molecular aggregates of frequently rather mono-disperse sizes are the so-called micelles. Since this paper is concerned with continuous hydrocarbon phases these aggregates are termed «inverted» (reversed) micelles. Hence, the hydrophilic groups of the constituting amphiphilic molecules form the polar cores of the aggre-

gates which are thus shielded by the hydrophobic tails of the surfactants from the apolar environment.

It is essential to realize that structure, shape, and size of such micellar aggregates as well as their transition from, for example, spherical to «globular», or cylindrical shapes to so-called bi-layer structures (as met in membranes and vesicles) is predicted not only by thermodynamic principles but also by geometric properties and hence packing constraints of the surfactants (or the naturally occurring lipids). This view has been stressed in particular by *Israelachvili* [3] Fig.1 displays different aggregational structures of amphiphilic molecules, the corresponding critical packing parameters, and selected examples of molecules. The figure exhibits also the quite natural relationship between «normal» micelles (which are formed in aqueous solutions) and «inverted» ones. The critical packing parameters are not free from a certain arbitrariness, especially l_c , the length of the hydrocarbon chain; however, such geometric considerations have proven valuable in predicting qualitatively the above mentioned properties of these aggregates.

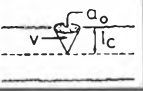
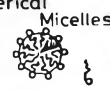
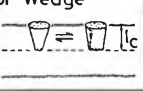

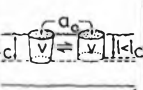



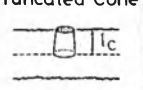

Lipid	Critical Packing Param. $v/a_0 l_c$	Critical Packing Shape	Structures Formed
Single-Chained Lipids (Detergents) With Large Head-Group Areas: <i>NaDS in Low Salt</i>	$< 1/3$	Cone 	Spherical Micelles 
Single-Chained Lipids With Small Head-Group Areas: <i>NaDS in High Salt</i> <i>Non-Ionic Lipids</i>	$1/3 - 1/2$	Truncated Cone or Wedge 	Glob. or Cylindr. Micelles 
Double-Chained Lipids With Large Head-Group Areas Fluid Chains: <i>Lecithin</i>	$1/2 - 1$	Truncated Cone 	Flexible Bilayers Vesicles 
Double-Chained Lipids With Small Head-Group Areas Anionic Lipids in High Salt	~ 1	Cylinder 	Planar Bilayers 
Non-Ionic Lipids, Poly(cis) Unsaturated Chains, High Temp: <i>Cholesterol</i>	> 1	Inverted Truncated Cone 	Inv. Micelles 

Fig. 1: Dynamic packing properties of surfactants and the corresponding structures (according to [3]).

* Based on a lecture given February 23, 1982, to the Chemical Society of Fribourg.

Micro-Phases

The systems mentioned so far refer to binary solutions, i. e. surfactant and solvent. If a third component is added, in the present case water, the nucleation of «micro-phases» can be studied and with increasing aliquots of water the properties of such microphases. An ensemble of these microphases is conventionally called water-in-oil «microemulsions» [4]. The latter expression is used to denote a thermodynamically stable emulsion.

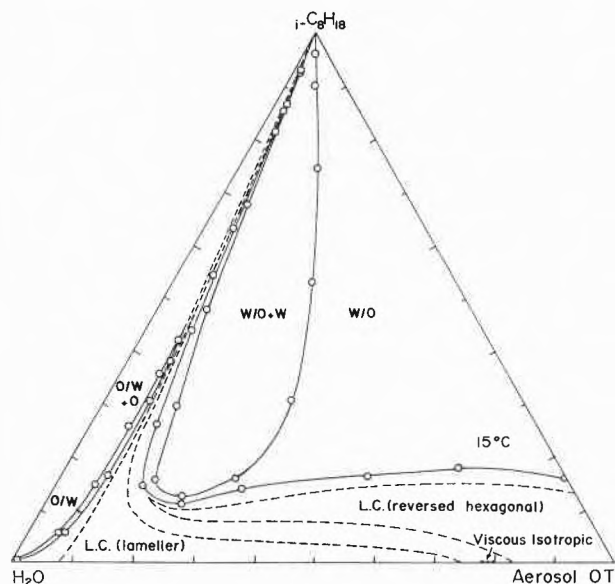


Fig. 2: Phase diagram of the ternary system: H₂O/Aerosol OT/i-octane, T = 288 K.

In order to present the above information and additional details in a concise and unambiguous manner, ternary phase diagrams are preferable (Fig. 2). From this figure essential properties of the Aerosol OT (AOT, sodium di-2-ethylhexyl sulfosuccinate) can be obtained, in particular its tendency to form micelles in hydrocarbons. The extension of the microemulsion domain also comprises phenomenologically the micellar state, according to Fig. 2. Some authors [5] prefer to make a strict distinction between the micellar and the microphase state. Actually, there is a transition from the micellar (in the limit $[H_2O]/[AOT] = w_o = 0$) to the microemulsion state at least in apolar media (nucleation regime of microphases) which does not advocate drawing a sharp boundary line between these two phenomena. Especially, small amounts of water appear to be necessary for many surfactants to form micelles in liquid hydrocarbon solutions [6, 7]. Such transitions are nicely exhibited in Figs. 3 and 5 where in the former the activity of water in an isoctane solution of AOT is plotted as a function of the added amount of water [8]. This graph corresponds to the well-known Raoult's law which becomes apparent if the activity is displayed as a function of mole fraction of water at constant amount of AOT. Deviations from Raoult's law coincide with the sharp downward bending

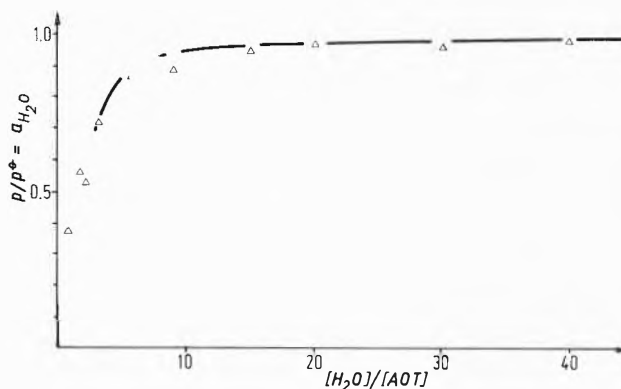


Fig. 3: Activity of water against the added water in the ternary system: H₂O/Aerosol OT/i-octane, T = 298 K [8].

of the activity plot as shown in Fig. 3. The plot is, moreover, theoretically [8] predictable. This description is based on the postulate that the total free energy of the oil/water interface covered by surfactant molecules (the interfacial tension), γ_{final} is approximately zero. Earlier, Schulman [9] stated this assumption as a necessary prerequisite for the spontaneous formation of microphases. It can be shown [10, 11] that γ_{final} is composed of two contributions, namely short range effects (γ_o) which are to a first approximation independent of the curvature of the interface and electrostatic interactions which are, due to their long ranges, dependent on the microphase sizes. According to the above postulate, the electrostatic contribution to the free interfacial energy compensates the

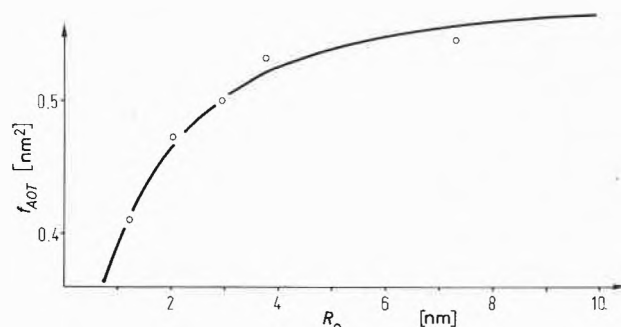


Fig. 4: Area of the oil/water interface covered by one AOT-molecule, f_{AOT} , as a function of the aqueous core radius (R_o) of the spherically assumed microphase [8].

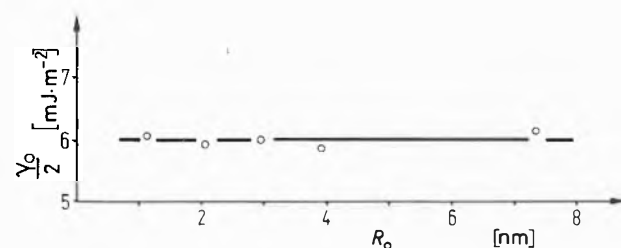


Fig. 5: Interfacial free energy γ_o of a single microphase for different aqueous core radii [8].

short range effects. In spite of the considerable charge density in the interfacial region (see Fig.4) γ_o stays constant as could be verified experimentally (Fig. 5).

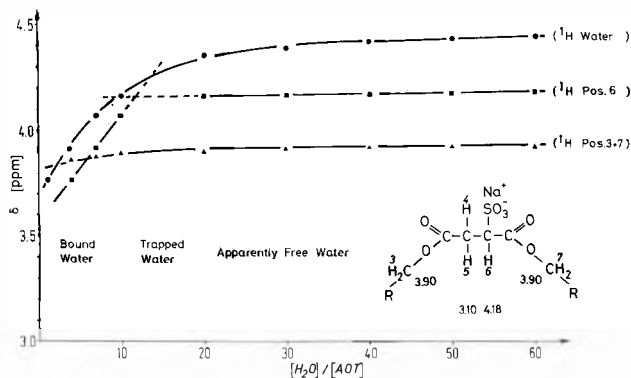


Fig. 6: Chemical shift (δ) of water and Aerosol OT protons against the added water in the ternary system: H_2O /Aerosol OT/*i*-octane, at $T = 298\text{ K}$ [4].

Fig. 6 demonstrates again an obvious transition region between the so-called micellar solution ($[H_2O]/[AOT] \rightarrow 0$) and the microemulsion. The plot of the chemical shift of the water proton above $w_o = 20$ indicates that the environment of the proton in water within the dispersed state (in the microphase) is almost the same as that in bulk water. This result does not contradict

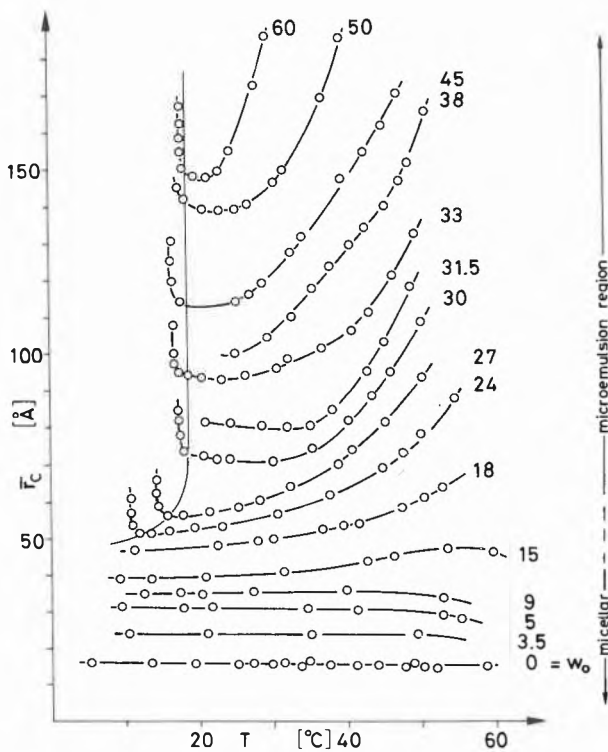


Fig. 7: Mean correlation radii (\bar{r}_c) of the aqueous microphases against temperature. Parameter: amount of water. The vertical line denotes a lower phase boundary of the water-in-oil microemulsion.

various experimental observations of apparent deviations from bulk water properties; due to the considerably increased oil/water interface it is to be expected that all processes which are influenced by the interfacial region should display anomalies.

Another experiment applying quasi-elastic light scattering yields mean correlation radii (\bar{r}_c) (measuring rather the extension of the aqueous microphase than the actual hydrodynamic radius) which show a particular temperature and water core-size dependence (Fig. 7); at about $w_o = 10$ the volume ratio of surfactant to water per aggregate is 3.7 [12]. (This corresponds to a suggestion made by Prince [13] to differentiate micellar from microemulsion aggregates). The \bar{r}_c against temperature-plots exhibit a markedly increased temperature and pressure sensitivity. These features are characteristic for the formation of «macroscopic» interfaces, i.e. in the present case, aqueous microphases. We would like to stress this criterium, since it appears very suitably to distinguish microphases from micellar aggregates.

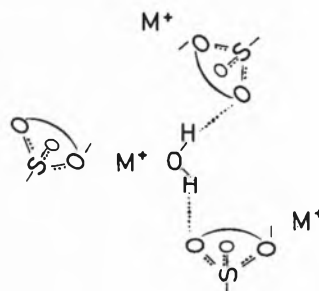


Fig. 8: Model of structure formation of Aerosol OT at very low water content in apolar media [6].

The remarkable thermal stability of the latter in the special case of AOT may be inferred from Fig. 8. The figure suggests the formation of hydrogen bonds and effects of dipole-dipole interactions which could be verified experimentally [14]. It provides reasonable arguments in favour of the observation that AOT micelles in iso-octane were found in the temperature range from -85 to $99\text{ }^\circ\text{C}$ with constant size [12]. Thus, these micellar aggregates can be considered to adopt the behaviour of macromolecules.

Properties of Micro-Phases

The aqueous microphases formed by AOT and water in liquid hydrocarbons display several physico-chemical properties (which make their study relevant also from a more general point of view) such as the shape of the plots shown in Fig. 7 with increased temperatures and the steepening of the curves at larger w_o -values within the same temperature range. These experimental results contain information on the physical properties of the single microphases. Their sensitivity towards temperature variations can be followed up with a variety of

different techniques, as for example, light-scattering-, ultracentrifuge, viscosity-, and Kerr-effect measurements. The apparent increase in particle size has been identified with a partial coalescence process which is completely reversible if the temperature of the system is lowered again. It originates from the fact that the increased solubility of the AOT in the aqueous microphases and/or the oil-continuous phase reduces the interfacial AOT concentration, hence causing the system to reduce its total interfacial area. The correlation radius determined with the help of the Stokes-Einstein relationship from quasi-elastic light-scattering experiments [12, 14] is composed of the hydrodynamic radius of the spherically assumed microphase-volume which grows due to the coalescence process and due to a contribution which is ascribed to fluctuations of the temperature- and water core-size dependent correlation range of the microphases [15].

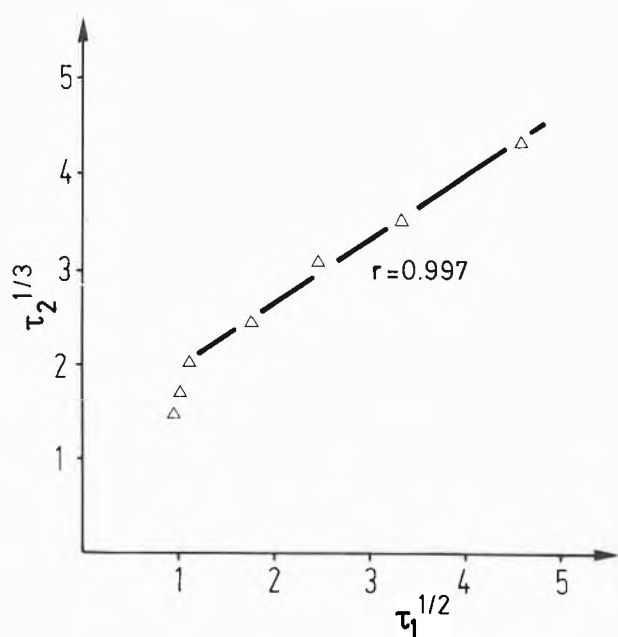


Fig. 9: Correlation of two relaxation times: (τ_1) = relaxation of polarization of double layer and (τ_2) = orientation relaxation of pairs of charged micro-phases; r = correlation coefficient [16].

The special composition of the water-in-oil microemulsion which has been selected for the present discussion, i. e. the choice of an ionic surfactant allowed one to apply electro-optical Kerr-effect measurements. This method is more sensitive than light-scattering techniques since the transmittance is the relevant physical parameter. These experiments were carried out with pulsed electric fields. The evaluation of the results indicate two relaxation processes [16] which are attributed to the decay of an anisotropy of the whole sample, i. e. to the decay of the field-dependent distribution function of the micro-phases. This anisotropy is due to two molecular phenomena: the orientation of induced dipoles (produced by

polarization of the electric double layer of each micro-phase) and an orientation of ionic pairs of charged micro-phases with large dipole-moments (>100 D). The charges are generated by partial dissociation of the micro-phases with following ion exchange due to collisional processes. These collisions cause a very small natural polydispersity of the micro-phases. A proof for the consistency of such assumption is rendered by a correlation diagram relating the aggregate radii as determined by both relaxation models (Fig. 9). Hence Kerr-effect investigations permit one to follow correlation radii-plots almost up to the so-called phase-inversion temperature where the W/O-inverts into a O/W-microemulsion. Close to this temperature the system becomes quite suddenly turbid and the transmittance drops to nearly zero. These graphs are displayed in Fig. 10 and

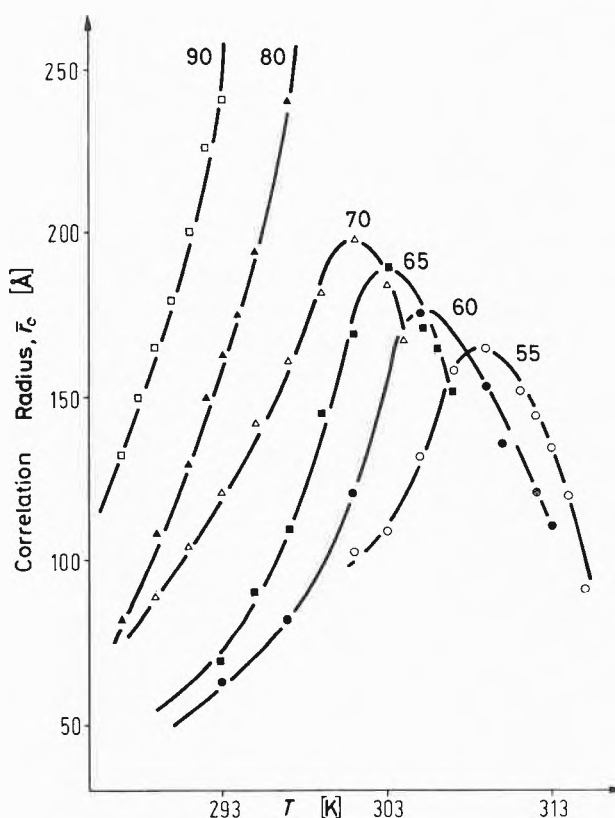


Fig. 10: Mean correlation radii against temperature: parameter $w_o = [H_2O]/[AOT]$.

exhibit characteristic features: they pass through maxima, i. e. reflecting two processes, the coalescence and the increasing solubility of water in the continuous oil phase in the presence of growing amounts of surfactant in the aqueous microphases and the continuous oil phase. This interpretation implies that the critical mixing temperature of water and oil in the presence of AOT is decreasing. It is in line with plots of the temperature-dependent electrical conductivity (Fig. 11). At or close to the \bar{r}_c -maxima this conductivity varies jump-like by three to four orders of magnitude reflecting a phase transition. Below the «breaks» of the curves (Fig. 12) the conductiv-

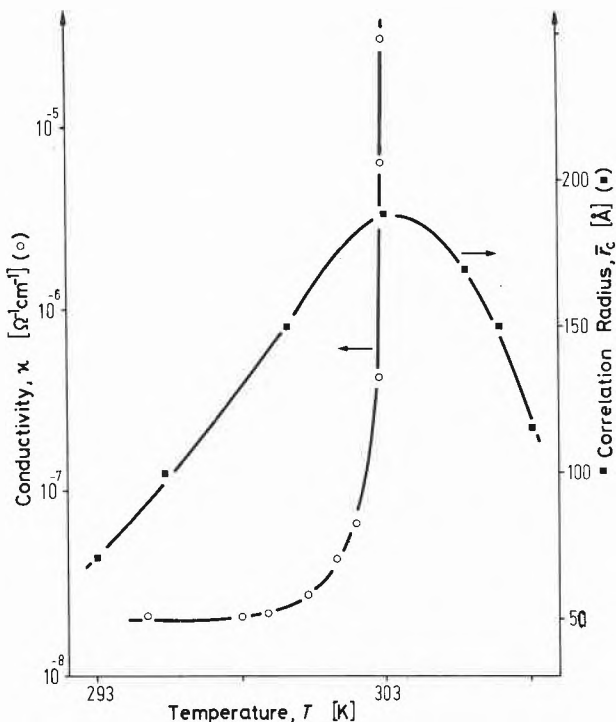


Fig. 11: Temperature-dependence of electrical conductivity and correlation radius of the ternary system: H₂O/Aerosol OT/i-octane.

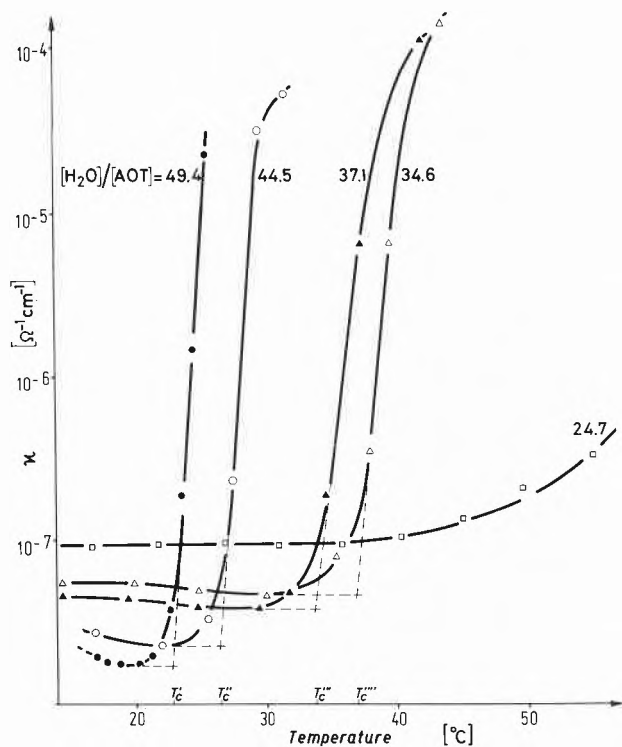


Fig. 12: Temperature-dependence of the electrical conductivity of the ternary system: H₂O/Aerosol OT/i-octane.

ity is seen (at least in some instances) even to decrease with increasing temperature. The different appearance of the two conductivity-«branches» suggests two conduction mechanisms. The low-temperature branch cor-

responds to the coalescence process. A $\ln \{\kappa/\kappa_0\}$ against $(1/T)$ -plot (Fig. 13) allows one to determine the activation enthalpy of the coalescence. Its value is small compared to the thermal energy of the system, i.e. the process is diffusion-controlled, or in other words, a Smoluchowski mechanism applies.

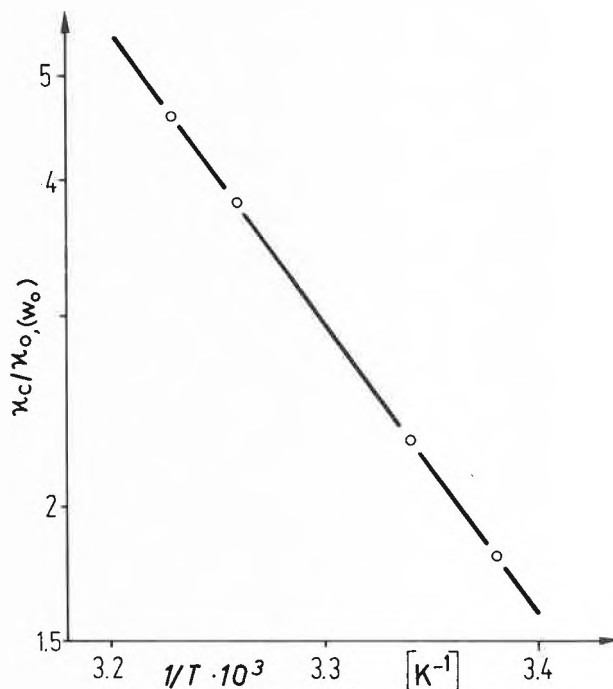


Fig. 13: Activation enthalpy of collisional processes during coalescence of microphases; κ_0 varies with the amount of added water.

The phase transition-like pattern of the conductivity plot (high-temperature branch) is frequently called a «percolation» phenomenon [17, 18]. From Kerr-effect- [16] and self-diffusion studies [19] it appears now to be certain that the microphases are not involved in the conduction mechanism. In view of the above discussed diagrams of the correlation radii it is more probable that strongly

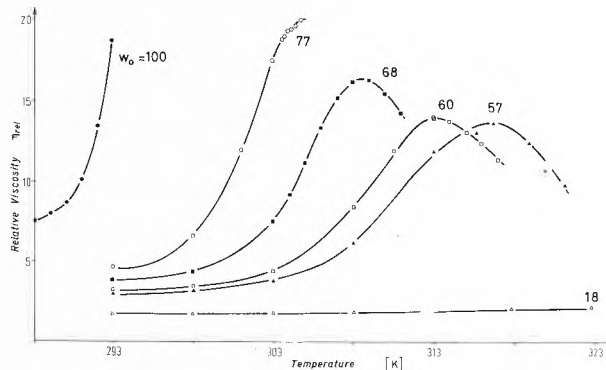


Fig. 14: Temperature-dependence of the relative viscosity of the H₂O/Aerosol OT/i-octane system for varying aliquot of water ($w_0 = [H_2O]/[AOT]$) [20].

hydrated individual surfactant molecules or small clusters are operative.

Finally, if correlation radii are to be determined, the dependence of the viscosity on temperature has also to be taken into account [20]. From Fig. 14 it is seen that the relative viscosity follows a similar trend with temperature as the correlation radii above a certain aliquot of water.

Applicative Aspects

Microphases have found wide-spread application: the so-called surfactant-polymer flooding in enhanced oil recovery makes use of the low interfacial tension of these systems in liberating crude oil which is immobilized in the deposits by capillary forces [21]. The particular relevance of this process is illustrated by the fact that about half of the total crude oil deposit of the United States is inaccessible to standard conveying systems [22].

Another aspect of microphases is their suitability for the microencapsulation technique [23]. The aqueous core of the microphase contains drugs or vaccines and eventually monomers which are polymerizable. Thus the microphases can be transformed into «nanopellets» or «nanocapsules» depending on whether the effective material is mixed with or separated from the encapsulating molecules.

Also more recently, liquid/liquid stable dispersions were used as blood substitutes, so-called «artificial» blood [24]. Perfluorodecalin with up to 25% perfluoropropylamine and Pluronics (BASF) (nonionic surfactant blend) were mixed to give stable emulsions which were not metabolized in the human body. The perfluorinated hydrocarbons are able to dissolve up to three times as much oxygen as natural human blood. These systems have been successfully tested also with regard to their compatibility. Artificial lungs might be constructed along similar lines [25]. However, this technique leads already to more sophisticated systems, so-called liquid-membranes or multi-phase systems [25] which offer promising separation techniques with many – not yet studied – interesting facets.

Approaches for efficient water fission via photochemical pathways using microphases [26] and very effective enzymatic catalysis via solubilized enzymes have been suggested [27]. There are plans to carry out these in pilot plants.

Acknowledgement

The work reported in this review has been supported by the Swiss National Science Foundation.

References

- 1 Haken, H.: Synergetics, An Introduction, Springer, Heidelberg 1978.
- 2 Strauss, U. P.: «Intramolecular Micelles» in Micellization, Solubilization, and Microemulsions, Vol. 2, 895 (K. L. Mittal, edit.) Plenum Press, New York 1977.
- 3 Israelachvili, J. N. et al.: Quart. Rev. Biophys. 13, 121 (1980).
- 4 Eicke, H. F.: in «Microemulsions» (I. D. Robb, edit.) p. 17, Plenum Press, New York 1982.
- 5 Danielsson, I. and Lindman, B.: Colloids and Surfaces 3, 391 (1981).
- 6 Eicke, H. F. and Christen, H.: Helv. Chim. Acta 61, 2258 (1978).
- 7 Gonick, E.: J. Colloid Sci. 1, 343 (1946).
- 8 Kubik, R., Eicke, H. F. and Jönsson, B.: Helv. Chim. Acta 65, 170 (1982).
- 9 Schulman, J. H. and Montagne, J. B.: Ann. N. Y. Acad. Sci. 92, 366 (1961).
- 10 Overbeck, J. Th. G.: Disc. Faraday Soc. 65, 7 (1978).
- 11 Jönsson, B. and Wennerström, H.: J. Colloid Interface Sci. 80, 482 (1981).
- 12 Zulauf, M. and Eicke, H. F.: J. Phys. Chem. 83, 480 (1979).
- 13 Prince, L. M.: J. Colloid Interface Sci. 52, 182 (1975).
- 14 Kvita, P.: PhD thesis, Univ. Basel 1982.
- 15 Nicoli, D. F., de Buzzaccarini, F., Romsted, L. S. and Buntton, C. A.: Chem. Phys. Letters 80, 422 (1981).
- 16 Eicke, H. F. and Markovic, Z.: J. Colloid Interface Sci. 85, 198 (1982).
- 17 Dvolaitzky, M., Lagues, M., Le Pesant, P., Ober, R., Sauterey, C., and Taupin, C.: J. Phys. Chem. 84, 1532 (1980).
- 18 Stauffer, D.: Scaling Theory of Percolation Clusters, Phys. Rep. 54, 1–74 (1979).
- 19 Fabre, H., Kamenka, N., and Lindman, B.: J. Phys. Chem. 85, 3493 (1981).
- 20 Kubik, R., Eicke, H. F., and Hammerich, H.: J. Colloid Interface Sci. in press (1982).
- 21 Shah, D. O. and Schechter, R. R. (eds.) «Improved Oil Recovery by Surfactant Polymer Flooding», Acad. Press, New York 1977.
- 22 Chou, S.: PhD-Thesis, Univ. of Florida 1980.
- 23 Nixon, J. R. (edit.), «Microencapsulation», Marcel Dekker, New York 1976.
- 24 Maugh II, Th. H.: Science 206, 205 (1979).
- 25 Halwachs, W. and Schügerl, K.: Chem. Ing. Tech. 50, 767 (1978).
- 26 Grätzel, M.: Ber. Bunsenges. Physikal. Chem. 84, 981 (1980).
- 27 Luisi, P., Meier, P., and Wolf, R.: in Enzyme Engineering (Weetall, H. H. and Royer, G. P., eds.) Vol. 5, 369 (1980), Plenum Press, New York, N. Y.

Vortragsreferate

Chemische Gesellschaft Zürich

3. Februar 1982

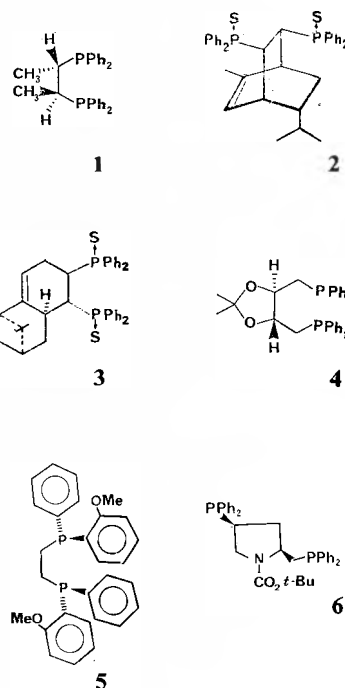
Prof. Dr. *H. B. Kagan*, Laboratoire de Synthèse Asymétrique, Université Paris-Sud, 91405 Orsay (France)

Asymmetric Hydrogenation with Chiral Rhodium Complexes: Synthetic Aspects and Stereochemical Problems

Asymmetric reduction with chiral rhodium-complex catalysis was in fast development during the 1970–1980 decade. Several reviews [1–3] summarized results obtained with various chiral phosphines on many of prochiral olefins. The family of chiral diphosphines was particularly interesting to investigate and allows many asymmetric syntheses with e.e. in the range of 90–99%. The best results were obtained with chiraphos **1** [4] which is prepared with a moderate yield by the substitution reaction of PPh_2 anion on bis-tosylate of 2,3-butanediol. It was interesting to set up alternate general methods for preparing 1,2-diphosphines where asymmetric centers are connected to the phosphorus atoms. For that purpose we investigated the Diels-Alder reaction between (E)- $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{C}=\text{CP}(\text{S})\text{Ph}_2$ and chiral dienes derived from terpenes. By this method [5] it was possible to prepare stereoselectively phellanphos disulfide **2** and nopaphos disulfide **3** [6]. The starting material was (–)- α -phellandrene and (+)-nopadiene. The structure of **2** and **3** was assigned on the basis of ^1H and ^{13}C nmr [10] and was recently confirmed by X-ray crystal analysis. After sulfur removal by sodium the rhodium complexes $[\text{Rh phellanphos COD}] \text{PF}_6$ and $[\text{Rh nopaphos COD}] \text{PF}_6$ were easily prepared. Various prochiral olefins were catalytically reduced. The best optical yields (90–95% e.e.) were obtained with phellanphos in synthesis of (R)-N-acetylphenylalanine, nopaphos leading to the (S) antipode with 80% e.e. Because of the rigidity of the polycyclic framework of phellanphos or nopaphos it was easy to unambiguously correlate the absolute configuration of the five-membered chelate ring to the absolute configuration of the products. There is a good agreement with previous propositions for chiraphos [4].

The use of various rhodium catalysts was then considered for a specific problem: the reduction of a double bond of a dehydroaminoacid moiety which is part of a dehydropeptide.

(Z)-Ac Δ Phe(S)PheOR (R = H, Me) was taken as a model. The prochiral double bond was easily reduced in presence of various chiral rhodium catalysts. It was found that with suitable chiral diphosphines it is possible to control the stereochemistry at the new asymmetric center independently of the configuration of the initial phenylalanine [7]. Thus (+)-diop leads to the preferential formation of Ac(S)Phe(S)PheOMe (SS/RS = 95/5) while (–)-diop **4** gives Ac(R)Phe(S)PheOMe (RS/SS = 90/10). (R,R)-dipamp **5** gives almost exclusively the (SS) diastereomer, while (S,S)-bppm **6** allows to stereoselectively prepare the (RS) dipeptide. When only one antipode of a chiral ligand is available it is possible to obtain information on the other enantiomer by working on each antipode of the dehydropeptide or by using the racemic mixture of this one. In this latter case the stereoisomeric composition of the dipeptides gives access to the optical yield of each enantiomer of the chiral catalyst. The products distribution (4 stereoisomers) could be measured with the chiral shift reagent $\text{Eu}(\text{hfbc})_3$ [9]. Bisdehydropeptides such as (Z,Z)-Ac Δ Phe Δ PheOR (R = Me) bear two prochiral double bonds. It was found that complete reduction into AcPhePheOR could be achieved with homogeneous catalysts. Diop as a ligand gives rise to a mixture of two diastereoisomers, each with appreciable e.e. [10]. 98% of one diastereoisomer ((S,S) stereochemistry) with e.e. $\geq 95\%$ has been obtained in presence of $[\text{Rh dipamp COD}] \text{PF}_6$ [11]. This new approach to small peptides is under development.



Another point of interest for the use of homogeneous catalysts is the stereoselective tritiation of precursors of biomolecules. In the field of polypeptides it is important to obtain compounds of defined stereochemistry and high tritium content. We checked, as a model, the tritiation of (Z)-Ac Δ Phe(S)PheOMe in presence of a Rh/(+)diop catalyst. The bis-tritiated diastereomers were obtained (SS/RS ratio = 88/12) and isolated with a specific radioactivity close to the theoretical value (58 Ci/mmol). ^1H nmr of each diastereomer established their stereochemical purity [12].

Summarized by the author

References

- 1 *H. B. Kagan* and *J. C. Fiaud*: Topics in Stereochem. 10, 175 (1978).
- 2 *L. Marko* and *J. Bakos* in Aspects of Homogeneous Catalysis, ed. R. Ugo, D. Reidel, Dordrecht 1981, vol. 4 p. 145.
- 3 *V. Caplar*, *G. Comisso* and *V. Sunjic*: Synthesis, 85 (1981).
- 4 *M. D. Fryzuk* and *B. Bosnich*: J. Am. Chem. Soc., 99, 6262 (1977).
- 5 For another case see: *H. Brunner* and *W. Pieronczyk*: Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18, 620 (1979).
- 6 *O. Samuel*, *R. Couffignal*, *M. Lauer*, *S. Y. Zhang* and *H. B. Kagan*: Nouv. J. Chimie 5, 15 (1981).
- 7 *D. Meyer*, *J. C. Poulin*, *H. B. Kagan*, *H. Levine-Pinto*, *J. L. Morgat* and *P. Fromageot*: J. Org. Chem., 45, 4680 (1980). For similar results see also [8].
- 8 *I. Ojima* and *T. Susuki*: Tetr. Lett., 1239 (1980).
- 9 *J. C. Poulin*, *D. Meyer* and *H. B. Kagan*: publication in preparation.
- 10 *J. C. Poulin*, *D. Meyer* and *H. B. Kagan*: C. R. Acad. Sci. Paris, C, 291, 69 (1980).
- 11 *J. C. Poulin* and *H. B. Kagan*: submitted for publication.
- 12 *H. Levine-Pinto*, *J. L. Morgat*, *P. Fromageot*, *D. Meyer*, *J. C. Poulin* and *H. B. Kagan*: Tetrahedron, 38, 119 (1982).

Chemische Gesellschaft Zürich

21. April 1982

Prof. Dr. *Horst Kessler*, Institut für Organische Chemie der J.W. Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt a. M. 50

Konformationsuntersuchungen cyclischer Peptide mit modernen NMR-Techniken

Die biologische Aktivität von Peptiden wird durch ihre Konformation bzw. deren Änderung unter verschiedenen Bedingungen bestimmt. Die vielseitigste Methode, die Konformation und die Dynamik von Molekülen in Lösung zu bestimmen, ist die NMR-Spektroskopie. Dabei werden die ein Spektrum bestimmenden Parameter *analysiert*, einzelne Strukturelemente *zugeordnet* und anschließend bezüglich der räumlichen Struktur *interpretiert*. Die Analyse, d. h. die Extraktion der im Spektrum verborgenen Parameter, und die Zuordnungen zur Molekülstruktur werden durch zweidimensionale Techniken (2D NMR), wie sie vor allem in den Arbeitsgruppen von *R. R. Ernst* und *K. Wüthrich* in Zürich und von *R. Freeman* in Oxford entwickelt wurden, enorm erleichtert bzw. erst ermöglicht. Der kombinierte Einsatz der homo- und heteronuklearen 2D NMR-Spektroskopie für die Untersuchung cyclischer Peptide wurde an vier Beispielen demonstriert.

Die Analyse und Zuordnung des komplizierten 21-Spin-Systems im ^1H -NMR-Spektrum von cyclo [L-Pro₂-D-Pro] wird mit Hilfe von 2D-J-aufgelöster, 2d-Spin-Echo-korrelierter (SECSY) und 2D-NOE-Spektroskopie möglich [1]. Die Interpretation der vicinalen Kopplungskonstanten liefert auch ein Bild der Beweglichkeiten in den drei Prolinringen. Die Zuordnung der C-13-Signale erfolgte durch 2D- ^1H - ^{13}C -Verschiebungskorrelation. Nun war es möglich, über die C-13-Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 wiederum die Dynamik der Prolinringe in Lösung zu ermitteln und mit den thermischen Parametern der Röntgenstrukturanalyse im Kristall zu vergleichen [2]. In der Einheitszelle des Kristalls liegen allerdings zwei Konformationen nebeneinander vor, was auch durch das Festkörper-C-13-NMR-Spektrum (gemessen mit der CP-MAS-Technik) bestätigt wird [3]. In Lösung äquilibrieren die Konformationen schnell.

Der langsame Austausch zweier Konformationen von cyclo [Pro-NBGly₂] (NBGLy = o-Nitrobenzylglycin) in Lösung (Barriere ca. 18 kcal/Mol) wurde durch 2D-Austausch-Spektroskopie analysiert, womit der Übergang jedes einzelnen Protons in einer Konformation in die entsprechende Position in der anderen Konformation möglich wurde [4].

Das cyclische Pentapeptid cyclo [Pro-Phe-Gly-Phe-Gly] wurde durch ^1H -, ^{13}C - und ^{15}N -NMR-Spektroskopie untersucht [5]. Die vollständige Zuordnung sämtlicher Signale erfolgte u. a. durch 2D- ^1H - ^{13}C - und 2D- ^1H - ^{15}N -Verschiebungskorrelation. Die Interpretation der verschiedenen NMR-Parameter und ihrer Abhängigkeit von Solvens und Temperatur ergibt eine bevorzugte Konformation mit all-trans-Peptidbindungen und einer β , γ -Schleifenstruktur.

Mit zunehmender Grösse des Peptides wird die Zuordnung und Interpretation der Spektren schwieriger. Mit Hilfe eines JEE-NER-Spektrums, von NOE-Differenzspektren und einer 2D- ^1H - ^{13}C -Verschiebungskorrelation lassen sich jedoch fast alle ^1H - und ^{13}C -Signale des Cyclolinopeptids A (cyclo[Pro₂-Phe₂-Leu-Ile₂-Leu-Val]) eindeutig zuordnen [6]. Die für die Diskussion der Konformation wesentlichen Daten des Peptidgerüsts sind vollständig. Die überwiegende Zahl früherer Zuordnungen [7] ist revisionsbedürftig. Daher liefert auch die Interpretation zur Konformation andere Resultate. Autoreferat

Literatur

- 1 *H. Kessler, W. Bermel, A. Friedrich, G. Krack* und *W. E. Hull*: J. Am. Chem. Soc., im Druck.

- 2 *H. Kessler, A. Friedrich, G. Krack* und *W. E. Hull*: Peptides, Eds. D. H. Rich, E. Gross, Pierce Chem. Comp., Rockford, Ill., 1981, S. 335.
 3 *H. Kessler, W. Bermel* und *H. Förster*: Angew. Chem., im Druck.
 4 *H. Kessler, R. Schuck* und *R. Siegmeyer*: J. Am. Chem. Soc., im Druck.
 5 *H. Kessler, W. Hehlein* und *R. Schuck*: J. Am. Chem. Soc., im Druck.
 6 *R. Schuck*: Dissertation, Frankfurt, 1982.
 7 *A. I. Brewster* und *F. A. Bovey*: Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 68, 1199 (1971); *I. Z. Siemion, W. A. Klis, A. Sucharda-Sobczyk* und *R. Obermeier*: Ann. Soc. Chim. Polonorum 51, 1489 (1977).

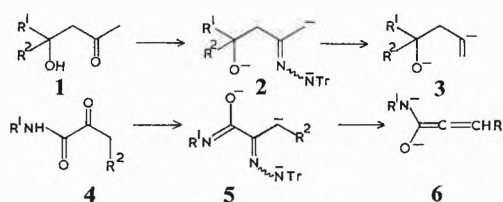
Chemische Gesellschaft Zürich

28. April 1982

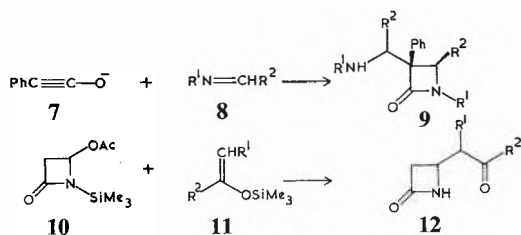
Prof. Dr. *A. G. M. Barrett*, Department of Chemistry, Imperial College, London SW7 2AY, England

Carbanions: Convenient Chemical Chameleons

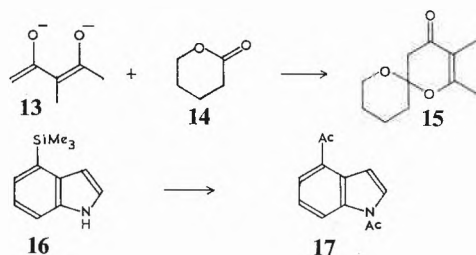
Carbanions are fundamental units for bond construction in organic synthesis. The intermediates, being easily prepared and highly reactive, are chemically very convenient for the controlled construction of product molecules. We are attracted to devising new synthetic methods based upon carbanions for reasons of versatility and aesthetics: carbanions are often highly coloured and their reactions self-indicating by colour change. In our laboratories we have been utilising a range of diverse carbanions or their equivalents. Several examples were discussed. Anions (**3**) and (**6**) were readily prepared from the β -hydroxyketones (**1**) or α -keto-amides (**4**) using the Shapiro reaction. Thus **1** and **4** condensed with 2,4,6-tri-*iso*-propylbenzenesulphonylhydrazine to give the derived trisylhydrazones. With *n*-butyllithium these derivatives gave **3** and **6**, formed via **2** and **5** respectively. Carbanions (**2**, **3**, **5**, and **6**) were all highly coloured. Depending on substituents, pale yellow to deep purple solutions in ethereal solvents were obtained. The diversity of colour was reflected by synthetic applications. The carbanions (**2**, **3**, **5** and **6**) were used in concise syntheses of biologically important α -methylene lactones and β -lactams.



Ynolate anions, unlike enolates, are in almost uncharted chemical territory. Ynolates are formally derived by the deprotonation of ketens. We have studied some chemistry of **7**, an intermediate first described by Schöllkopf. In THF solution, **7** was formed as a royal blue solution. With electron deficient aromatic imines (**8**) ynolate (**7**) reacted with discharge of colour to give the novel β -lactams (**9**) in a highly stereoselective process. The generalisation of this reaction to simple imines was thwarted by the low nucleophilicity of **7**. Recently, we have utilised the carbanion equivalents silyl enol ethers in β -lactam chemistry. Using the now fashionable trimethylsilyl trifluoromethanesulphonate **11** was condensed with **10** to give **12** in excellent yields. These reactions are potentially most useful in the synthesis of the antibiotic thienamycin.



Probably the most popular carbanions in organic synthesis are enolate anions. Applications of these intermediates in synthesis are legion. We have had occasion to examine the reaction of β -dione enolate dianions with lactones. This study was prompted by our interest in the avermectins, natural products noted for their intense anthelmintic properties. The well known orange-yellow dianion (13) was found to condense cleanly with lactones, including 14, giving for example, the dihydro-pyrone (15). The synthetic application of this reaction to spiro-ketal synthesis was discussed.



Carbanions or their equivalents may permit umpolung in synthesis. During work on the ergot alkaloids we wished to reverse polarity in the indole ring. This was readily achieved by selective silylation. Indole on reduction with lithium and chlorotrimethylsilane gave, on oxidative work up, 4-trimethylsilyl-indole (16). This highly selective and useful transformation was discussed mechanistically. Since the carbon-silicon bond is polarised in the reverse sense ($\text{C}^{\delta-}\text{-Si}^{\delta+}$) from the C-H bond, 16 was a C-4 carbanion equivalent; colourless but synthetically of merit. Thus, 16 reacted with sodium hydride, acetyl chloride and aluminium chloride in sequence to give 17.

Summarized by the author

Biochemische Vereinigung Bern

4. Mai 1982

Prof. Dr. John S. Charnok, Division of Human Nutrition, Glenthorpe Laboratories, Majors Road, O'Halloran Hill, South Australia 5158.

Dietary Lipids, Cardiac Performance and Enzyme Function

The technique of radionuclide angiography is now in wide use as a non-invasive diagnostic tool of great clinical value. By adapting the procedure of pertechnetate labelling ($\text{Tc}^{99\text{m}}$) of the red blood cells of the rat, and fitting the gamma-camera with a 2 mm pin-hole collimator we have measured several parameters of cardiac performance in dietary manipulated rats [1].

After feeding either saturated or unsaturated fat supplements for 3 months, we found that both the resting and isoprenaline stimulated heart rates of the fat fed rats differed from those of the controls, the resting left ventricular peak emptying rate of unsaturated fat fed rats was significantly higher than that of controls or saturated fat fed rats, while the resting left ventricular ejection fraction was unchanged [2].

The changes in cardiac function of the whole animal heart were

also reflected in changes in the physiological and pharmacological performance of isolated atrial and papillary muscles taken from these same animals at sacrifice a few days later. The mean resting state Twitch tension of the atrial muscle of rats fed unsaturated fats was 2.14 (mg/mg tissue) compared to 1.84 (mg/mg tissue) from rats fed saturated fats. In papillary muscles, the difference between dietary fed groups was even greater, but in the opposite direction. The value for papillary muscles from unsaturated fat fed rats being 2.77 mg/mg tissue compared to 4.56 mg/mg tissue from saturated fat fed rats.

These differences in muscle performance between both tissues and dietary groups were even more marked when the concentration effect curves for $[\text{Ca}^{++}]$ and [isoprenaline] were constructed. For $[\text{Ca}^{++}]$, the maximal response of atrial muscles from rats fed an unsaturated fat supplement was significantly greater than that of atrial muscles from rats fed a saturated fat supplement. With the papillary muscles from these same animals, the dietary induced differences were equally significant, but again in the opposite direction to those seen in the atria; the maximal response to $[\text{Ca}^{++}]$ now being greatest in the papillaries from rats fed a saturated fat supplement.

Although the concentration effect curves one obtains for [isoprenaline] on rat hearts are not as steep as those seen for $[\text{Ca}^{++}]$, the pattern of responses was identical. The inhibitory effects of the calcium antagonist verapamil were not effected by either dietary regime [3].

All these changes occurred when the membrane lipid composition of the atria and the papillary muscle of the rats had been shown to undergo highly significant changes, particularly in their unsaturated fatty acid profiles [4]. This can best be seen by comparing the ω -6: ω -3 ratios of the cardiac membranes which range from 1.5 on the saturated fatty acid supplemented diets, to 2.5 for the controls, and 3.4 for the membranes from rats fed an unsaturated fat supplement.

As it is widely held that changes in membrane lipid composition, and hence physical properties, can modulate the function of lipid dependent membrane associated enzymes, we examined the function of four key membrane enzymes involved in muscular contraction. The enzymes we chose to examine were the ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$)-ATPase of the sarcolemma, the Ca^{++} -ATPase of the sarcoplasmic reticulum, and the F_1 -ATPase and succinate cytochrome *c*-reductase of the inner mitochondrial membrane. We thus hoped to be looking at some aspects of energy production, energy utilization and energy transduction in the cardiac muscle cell.

We tested for the possible effects of changed membrane lipid composition on enzyme function, by examining the effects of temperature upon the kinetics of enzyme activity. Whether we used either the two-line or the curvilinear format of analysis of the data, only mitochondrial succinate cytochrome *c*-reductase showed clear dietary effects of changed lipid membrane composition.

Consideration of the enzyme kinetic data, the physical properties of the cardiac membranes and the change in fatty acid composition which occurred on the two different dietary regimes, suggests to us that two populations of membrane associated enzymes exist [5].

The first, which is exemplified by the ATPase reactions, requires relatively rigid orientation within the membrane in order to carry out its vectorial functions. As such it is insulated from the effects of significant changes in the bulk phase of the lipid bilayer, possibly by the presence of a tightly bound layer of lipid which does not readily exchange with that of the adjacent lipid environment.

Conversely those enzymes which require lateral mobility to carry out their function, and are exemplified by the mitochondrial succinate cytochrome *c*-reductase in this study, apparently are not associated with a tightly bound lipid moiety in the bilayer and are readily influenced by changes in the bulk lipid phase.

In either case, dietary influenced changes in the regulation of the cardiac muscle enzymes examined in this study, do not seem to be of primary importance in generating the changes in the performance of cardiac muscle that we have observed.

Summarized by the author

References

- 1 G. H. McIntosh, L. Barnden, I. Buttfield and J. S. Charnock: Cardiac Function Assessment by Radionuclide Angiography in the Laboratory Rat. Proc. Aust. & New Zealand. Soc. Nuclear Medicine. (Melbourne, Australia) May 1982.
- 2 G. H. McIntosh, I. Buttfield, and J. S. Charnock: Dietary Fats, Heart Function and Blood Coagulation in the Laboratory Rat. Proc. Aust. Atherosclerosis Group. (Melbourne, Australia) May 1982.
- 3 W. F. Dryden, J. S. Charnock, E. J. McMurchie, and M. Y. Abeywardena: Dietary Lipids as modulators of cardiac responses to inotropic drugs. Proc. Brit. Pharmacol. Soc. (Glasgow, Scotland) March 1982.
- 4 J. S. Charnock, W. F. Dryden, E. J. McMurchie, M. Y. Abeywardena and G. R. Russell: Differences in Fatty Acid Composition of Rat Heart Ventricle and Atria which persist after supplementation by different dietary lipids. (Submitted for publication).
- 5 E. J. McMurchie, M. Y. Abeywardena, R. A. Gibson and J. S. Charnock: Modulation of Cardiac Membrane Enzymes by Dietary Lipid. Proc. Int. Cong. Biochem. (Perth, Australia) August 1982.

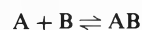
Chemische Gesellschaft Fribourg

4. Mai 1982

Prof. Dr. Gerhard Schwarz, Abt. Biophysikalische Chemie, Biozentrum, Klingelbergstrasse 70, 4056 Basel

Kooperative Komplexbildung mit Polymeren

Assoziation von Molekülen der Sorte A mit Partnern B unter Bildung eines Komplexes AB ist ein äusserst häufiger Reaktionsschritt bei chemischen und molekularbiologischen Prozessen. Unter Berücksichtigung des entsprechenden Dissoziations-schrittes schreiben wir



und fragen danach, welcher Teil der ursprünglichen Menge von B jeweils mit dem Liganden A gesättigt ist. Dieser Sättigungsgrad

$$\theta = [AB]/([B] + [AB])$$

wird im einfachsten Fall über direkte Anwendung des Massenwirkungsgesetzes durch die Beziehung

$$\theta = KC_A/(1 + KC_A)$$

ausgedrückt. Dabei ist K die Gleichgewichtskonstante (Bindungskonstante) und $C_A \equiv [A]$ die Konzentration des freien Liganden. Die Bindungskurve, aufgetragen als θ gegen C_A , zeigt einen hyperbolischen Verlauf. Ein Beispiel findet man bei der Bindung von O_2 an das Muskelprotein Myoglobin.

Betrachtet man hingegen die Sauerstoffbindung an das Blutprotein Hämoglobin, so beobachtet man eine sog. sigmoide Bindungskurve, d. h. einen mehr S-förmigen Verlauf. Dies impliziert, dass bei kleinen θ -Werten die Bindungsaffinität nur schwach ist, jedoch deutlich stärker wird, sobald mehr Bindungsplätze besetzt sind. Für den effizienten Sauerstofftransport zwischen Lunge und Gewebe spielt ein solcher kooperati-

ver Effekt eine entscheidende Rolle. Analoge kooperative Prozesse der verschiedensten Art mit entsprechenden sigmoiden Umwandlungskurven schalten und steuern molekularbiologische Funktionen.

Es lässt sich leicht zeigen, dass grundsätzlich um so grössere Moleküle notwendig sind, je schärfer die verlangte kooperative Umwandlung sein soll. Dabei müssen molekulare Untereinheiten, in denen einzelne Reaktionsschritte ablaufen, sich über sog. kooperative Wechselwirkungen gegenseitig beeinflussen. Spezielle Ansätze betreffen Strukturumwandlungen [1] oder Bindungen von Liganden [2] bei linearen Polymeren. Die Theorie lässt sich mit Hilfe des linearen Ising-Modells herleiten [3]. Dabei geht man davon aus, dass durch Wechselwirkung nächster Nachbarn für die einzelnen Untereinheiten des Polymers zwei Möglichkeiten im Hinblick auf den Umwandlungsschritt bestehen. Sollten beide Nachbarn noch nicht umgewandelt sein, ist der Schritt schwierig («Keimbildung»). Sobald jedoch ein Nachbar bereits umgewandelt wurde, geht der Schritt vergleichsweise leicht vor sich («Wachstum»).

In letzter Zeit hat die unspezifische kooperative Komplexbildung zwischen Proteinen und Nucleinsäuren besonderes Interesse erregt. Hier sind die polymeren Untereinheiten (Nucleotide) wesentlich kleiner als der Ligand, sodass die Zahl der äquivalenten Untereinheiten pro Bindungsplatz $n > 1$ ist. Dies bedingt, dass zwischen gebundenen Proteinen Lücken auftreten können, die nicht mehr gross genug sind, weitere Liganden zu binden. Es tritt dann bei steigender Sättigung des Polymers eine scheinbare Erniedrigung der Bindungsaffinität auf, was als negative Kooperativität bezeichnet wird. Dem wirkt andererseits häufig eine stark positiv kooperative Wechselwirkung entgegen, sodass schliesslich doch eine ausgesprochene scharfe sigmoide Bindungskurve resultiert.

Wir haben eine Reihe von thermodynamischen und kinetischen Studien an einem solchen System durchgeführt [4]. Es handelt sich um ein Protamin (aus Heringssperma) und doppelsträngige Kalbsthymus-DNA. Ersteres ist ein stark basisches Polypeptid aus etwa 30 Aminosäureresten mit 20 positiven Ladungen (bei neutralem pH). Da jede Nucleotideneinheit eine negative Ladung trägt, hat man es vor allem mit elektrostatischen Bindungskräften zu tun. Der Ligand wurde kovalent mit einer fluoreszierenden Gruppe verknüpft (dieses Material erhielten wir freundlicherweise von Prof. K. G. Wagner, Braunschweig). Die Fluoreszenz wird bei Komplexbildung weitgehend gelöscht.

Aus den gemessenen Fluoreszenzdaten konnten wir ein $n \approx 20$ (d. h. praktisch vollständige Ladungsneutralisation im Komplex) sowie die jeweiligen Sättigungsgrade und freien Ligandenkonzentrationen bestimmen. Es ergab sich unabhängig von der gewählten DNA-Konzentration stets die gleiche stark sigmoide Bindungskurve.

Die Daten wurden auf der Basis des einfachsten Bindungsmodells diskutiert. Dieses ist charakterisiert durch die Bindungskonstanten für die Wachstums- und Keimbildungsschritte, K bzw. K' , wobei das Verhältnis $q = K/K'$ die Stärke der kooperativen Wechselwirkung misst. Mit Hilfe der statistisch-thermodynamischen Theorie des linearen Ising-Modells können alle Gleichgewichtseigenschaften des Bindungssystems als Funktionen von n , q und KC_A ausgedrückt werden. Eine wesentliche Vereinfachung erlaubt der vorliegende Fall, wo $\sqrt{q/n}$ erheblich grösser als 1 ist. Dann sollte bei Auftragung von $(2\theta - 1)/\sqrt{\theta(1 - \theta)}$ gegen C_A eine Gerade resultieren. Das wurde auch tatsächlich so gefunden. Die Achsenabschnitte ergeben $1/K$ (Abszisse) bzw. $-\sqrt{q/n}$ (Ordinate). Auf diese Weise wurden die Parameter K und q für verschiedene Konzentrationen eines zugesetzten Elektrolyten (NaCl) bestimmt. Mit wachsender Ionenstärke nimmt K ab, q jedoch zu. Dies konnte quantitativ auf Grund einer kompetitiven Bindung der Na^+ -Ionen erklärt werden.

Einfache kinetische Experimente sind so durchgeführt worden, dass durch eine plötzliche Verdünnung der Lösung gebundenes Protamin zur Dissoziation gebracht wird. Aus dem Anfangsver-

lauf der entsprechenden Fluoreszenzzunahme wurde eine Relaxationszeit τ_0 (im Bereich von etwa 10 bis 100 s) ausgewertet und mit theoretisch berechneten Werten verglichen. Im Rahmen des vorliegenden Modells und der gefundenen starken Kooperativität kann man zeigen, dass Dissoziation (und Rekombination) im wesentlichen nur an den Enden längerer lückenloser Sequenzen von gebundenen Liganden stattfindet. Daraus folgt eine Beziehung für τ_0 , die als einzigen freien Parameter nur noch die Geschwindigkeitskonstante k_D für die Dissoziation endständiger Liganden enthält. So lassen sich die Messdaten in der Tat sehr gut beschreiben. Die Größenordnung wie die Ionenstärkeabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten deutet auf diffusionskontrollierte Bindungsschritte. Autoreferat

Literatur

- 1 J. Engel und G. Schwarz: Ang. Chem. 82, 468 (1970).
- 2 J.D. McGhee and P.H. von Hippel: J. Mol. Biol. 86, 469 (1974).
- 3 G. Schwarz: Biophys. Chem. 6, 65 (1977).
- 4 G. Schwarz and F. Watanabe: Polymer Preprints (Amer. Chem. Soc.) 23, 37 (1982).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles à Lausanne

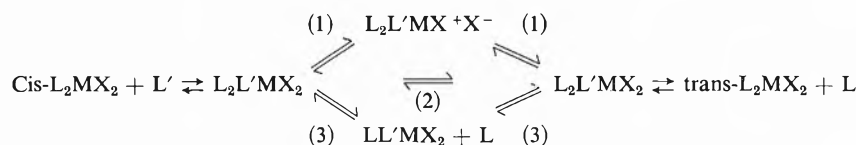
5. Mai 1982

Prof. Dr. John H. Nelson, Department of Chemistry, University of Nevada, Reno Nevada, 89557, USA

Pentacoordination in the Chemistry of Palladium and Platinum

Homogeneous hydrogenation of Palladium and Platinum complexes of the type L_2MX_2 , particularly in the presence of divalent chlorides $M'Cl_2$ ($M' = Sn, Ge, Hg$), are very efficient processes and are thought to involve pentacoordinate transition states [1]. Likewise, the well studied [2] ligand substitution reactions of L_2MCl_2 complexes are known to generally be associative processes which involve pentacoordinate transition states. Though these ligand substitutions generally proceed with retention of geometry in the case of platinum prompting theories commonly known as the trans effect, for palladium ligand substitutions are often accompanied by geometrical isomerizations. The difference in the behavior of these two metals led us to fully investigate the mechanism/s of geometrical isomerization of L_2MX_2 complexes [3]. These isomerizations for $(R_3P)_2PdX_2$ are spontaneous but require a catalyst for $(R_3P)_2PtX_2$. They are conveniently followed by utilization of a combination of 1H , $^{13}C\{^1H\}$ and $^{31}P\{^1H\}$ NMR spectroscopy by which the cis- and trans- isomer are readily distinguished.

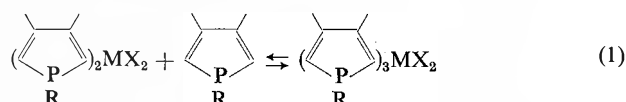
We have proposed that these isomerization processes could proceed by one of three pathways (scheme 1).



Scheme 1: Mechanism of geometrical isomerization of L_2MX_2 complexes

Pathway 1, consecutive displacement of anionic ligand should be favored in polar solvents, when the neutral ligand is sterically bulky and tightly bound to the metal and the anionic ligand is weakly bound. Pathway 3, consecutive displacement of neutral ligand should be favored in polar solvents when L' is the solvent

and in less polar solvents when L' is a group V donor ligand, when L and L' have similar and moderate donor strengths and when the anion is tightly bound to the metal. By studying both the kinetics and thermodynamics of these isomerizations it is clear that they are associative, involving pentacoordinate transition states and/or intermediates. In general [3], the cis-isomer is thermodynamically more stable than the trans unless the neutral ligand is quite bulky and the cis-isomer is stabilized by polar solvents due to a solvent-solute dipolar interaction. The $(R_3P)_2MX_2$ complexes are colorless or pale yellow in solution and addition of one equivalent of R_3P to solutions of these complexes produces deep red solutions which are dynamic on the NMR time scale. As we expected the L_3MX_2 complexes to be stabilized by sterically small strong field ligands with some propensity toward π -acceptance, we investigated equilibria (1)



in detail by 1H , $^{13}C\{^1H\}$ and $^{31}P\{^1H\}$ NMR spectroscopy.

For platinum this equilibrium is sufficiently slow at $-70^\circ C$ to detect the L_3PtX_2 complexes in solution by NMR spectroscopy. Variable temperature NMR studies demonstrate that these L_3PtX_2 complexes undergo two consecutive dynamic processes. The lower energy process is pseudorotation of the pentacoordinate species and the rate of this process is inversely proportional to the steric bulk of the phosphole, i.e., the larger the phosphole the slower this process. The higher energy process is equilibrium 1, equilibrium between the four and five coordinate species. For this process, the rate is proportional to phosphole steric bulk, i.e., the larger the phosphole the faster this process and the less stable the L_3MX_2 complex.

For the L_2MX_2 complexes when $M = Pd$, geometrical isomerization is spontaneous upon dissolution, but when $M = Pt$, isomerization does not occur and only cis- L_2PtX_2 are observed in solution even in the presence of excess L when L_3PtX_2 are formed. Hence, when the L_3MX_2 complexes are sufficiently stable to be intermediates, geometrical isomerization of cis- L_2MX_2 to trans- L_2MX_2 will not occur but rather an equilibrium between cis- L_2MX_2 and L_3MX_2 will be established. This same conclusion has also been reached by other workers [4]. The differences in the rates of geometrical isomerizations for palladium and platinum then explain why ligand substitutions occur with retention of geometry for the latter and not for the former. The palladium complexes simply have low activation energy barriers for isomerization and are in general much more labile than their platinum analogs. Consequently, the difference is kinetic not thermodynamic in origin.

Platinum-tin complexes are exceedingly good homogeneous hydrogenation catalysts [5]. For example $(R_4P)_3Pt(SnCl_3)_3$ catalyses the homogeneous hydrogenation of ethylene and acetylene at ambient temperature and pressure [6] – the only

known catalyst to accomplish this feat. An early [6] film X-ray structure of $Pt(SnCl_3)_5^{3-}$, one of the first pentacoordinate transition metal complexes, showed it to be trigonal bipyramidal but with all Pt-Sn bond lengths equal contrary to current theoretical predictions [7]. We [8] therefore redetermined this

structure by diffraction techniques and found that the axial Pt-Sn bond length (2.5530 Å) is shorter than the equatorial Pt-Sn bond (2.5722 Å) consistent with current theory. The ^{195}Pt and ^{119}Sn NMR spectra of this species are temperature invariant from 183 to 363 K and demonstrate that $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5^{3-}$ exists as a stable entity in solution but it undergoes a very rapid Berry pseudorotation.

As stated earlier, solutions containing $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ and SnCl_2 are very efficient and selective catalysts but little was known regarding the nature of species in these solutions. A thorough investigation [9] by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{119}Sn and ^{195}Pt NMR spectroscopy of the species in these solutions under a wide variety of conditions (various solvents, phosphines, stoichiometries and temperature) demonstrated that several species are present in these solutions under various conditions. These include:

cis- and trans- $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SnCl}_3)\text{Cl}$, trans $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2$, cis- $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ and *surprisingly* $(\text{R}_3\text{P})_3\text{PtCl}_2$. The latter, $(\text{R}_3\text{P})_3\text{PtCl}_2$, are very significant as their presence demonstrates that the addition of a halide acceptor to a solution of a noble metal halide complex not only labilizes the M-Cl bond but also the M-L bond as well.

It is clear that pentacoordinate species play a very important role in the chemistry of palladium and platinum and they are probably the mechanistically significant species relating ligand substitutions, geometrical isomerizations and catalysis. Under catalytic conditions all three process may often be simultaneously occurring. Summarized by the author

References

- 1 B. R. James, «Homogeneous Hydrogenation», Wiley-Interscience, New York, 1973.
- 2 F. Basolo and R. G. Pearson, «Mechanisms of Inorganic Reactions», 2nd Ed., Wiley, New York, 1967.
- 3 D. A. Redfield and J. H. Nelson: *Inorg. Chem.* 12, 15 (1973); D. A. Redfield, J. H. Nelson, R. A. Henry, D. W. Moore and H. B. Jonassen: *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 6298 (1974); D. A. Redfield and J. H. Nelson: *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 10, 931 (1974); D. A. Redfield and J. H. Nelson: *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 6219 (1974); D. A. Redfield, L. W. Cary and J. H. Nelson: *Inorg. Chem.* 14, 50 (1975); A. W. Verstuyft, L. W. Cary and J. H. Nelson: *Inorg. Chem.*, 14, 1495 (1975); A. W. Verstuyft and J. H. Nelson: *Inorg. Chem.*, 14, 1501 (1975); L. M. Knight and J. H. Nelson: *Inorg. Chem.*, 16, 1317 (1977); A. W. Verstuyft, D. A. Redfield, L. W. Cary and J. H. Nelson: *Inorg. Chem.*, 16, 2776 (1977); J. J. Mac Dougall and J. H. Nelson: *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 15, 315 (1979); J. J. Mac Dougall, F. Mathey and J. H. Nelson: *Inorg. Chem.*, 19, 1400 (1980); J. J. Mac Dougall, L. W. Cary, J. Mayerle, F. Mathey and J. H. Nelson: *Inorg. Chem.*, 19, 709 (1980); J. J. Mac Dougall, J. H. Nelson and F. Mathey: *Inorg. Chem.*, 21, in press.
- 4 R. Favez and R. Roulet: *Inorg. Chem.*, 20, 1598 (1981); R. Favez, R. Roulet, A. Pinkerton and D. Schwarzenbach: *Inorg. Chem.*, 19, 1356 (1980).
- 5 H. Itatani and J. C. Bailar Jr.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 11, 146 (1972); J. F. Knifton: *J. Org. Chem.*, 41, 793 (1976); I. Schwager and J. F. Knifton: *Catal.*, 45, 256 (1976).
- 6 R. D. Cramer, R. V. Lindsey Jr., C. T. Prewitt and U. G. Stolberg: *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 658 (1965); R. D. Cramer, E. L. Jenner, R. V. Lindsey Jr. and U. G. Stolberg: *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1691 (1963).
- 7 A. R. Rossi and R. Hoffman: *Inorg. Chem.* 14, 365 (1975).
- 8 J. H. Nelson and N. W. Alcock: *Inorg. Chem.*, 21, 1196 (1982).
- 9 J. H. Nelson, J. J. Mac Dougall, M. S. Holt, N. W. Alcock and F. Mathey: reported at the International Conference on the Chemistry of the Platinum Group Metals, Bristol England, July 19-24 (1981).

Corrigenda

Bei der Arbeit

Einfluss von α -Methylsubstituenten auf die Triplett-Di- π -Methan-Umlagerung von Allylbenzolen

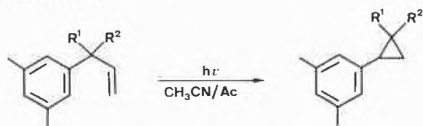
von

Jean-Pierre Fasel und Hans-Jürgen Hansen

in der Ausgabe 36 (1982) Nr. 5 (Mai), Seite 193-194, ist es bei den Schemata 2-4 zu einer Vertauschung der Formelzeichnungen gekommen.

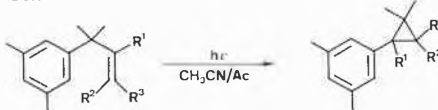
Die Schemata sehen korrekt wie folgt aus:

Schema 2:



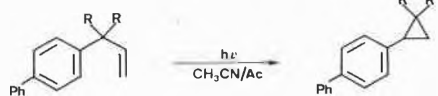
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$:	3	$\text{P/R} = 0.83^{\text{a}}$	6
$\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{H}$:	4	4.0	7
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$:	5	> 21.0	8

Schema 3:



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$:	5	$\text{P/R} = > 21^{\text{a}}$	8 (81%) ^b
$\text{R}^1 = \text{R}^{2(3)} = \text{H}, \text{R}^{3(2)} = \text{CH}_3$:		trans/cis-9 ^c	16.9 trans/cis-12 (47%) ^d
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$:	10		0.63 13 (21%)
$\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$:	11		1.8 14 (27%)

Schema 4:



$\text{R} = \text{H}$:	15	92 Stunden	17 (14.7%) ^{a b}
$\text{R} = \text{CH}_3$:	16	5 Stunden	18 (86%) ^{a c}

Wir bitten unsere Leser dafür um Entschuldigung.

Angewandte Chemie / Chemie-Ingenieurwesen

Ein neues und besseres Verfahren zur technischen Gewinnung von Chlor

James Lock

IPC Industrial Press Ltd., Sutton, Surrey SM2 5 AS, GB

Die Herstellung von Chlor bildet einen der grössten und bedeutendsten Bereiche der chemischen Industrie. Die Produktionskapazität der westlichen Industrienationen mit ihren 400 bis 500 Anlagen zur Gewinnung von Chlor beträgt jährlich rund 33 Millionen Tonnen. Die wohl grösste Bedeutung kommt dem Chlor bei der Herstellung von Polyvinylchlorid (PVC) zu, während andere bedeutende Einsatzgebiete die Verwendung in Werken zur Herstellung chlorhaltiger Lösungsmittel bzw. Reinigungsflüssigkeiten, Kühlmittel, Holzschliff und Papier sowie zur Herstellung von Chemikalien zur Reinigung und Aufbereitung von Wasser ist.

In diesen Herstellungsbereich lässt sich die Bedeutung einer von der ICI [1] hergestellten Membranzelle einordnen. Diese Zelle mit der Typenbezeichnung FM21 (Abb. 1), die einen grossen Fortschritt auf dem Gebiet der Chloralkali-Elektrolyse-Technologie (zur Gewinnung von Chlor, Natriumhydroxid und Wasserstoff) darstellt, ermöglicht beträchtliche Einsparungen an Kapital- und Wartungskosten im Vergleich zu Quecksilberzellen

(Amalgam-Verfahren) und Membranzellen (Diaphragma-Verfahren) bzw. auch im Vergleich zu früheren Membranzellen-Konstruktionen.

Die Zelle des Typs FM21 ist über zwei derzeit alleinvertretungsberechtigte Unternehmen, und zwar die Chemetics International [2] und die Catalytic International [3], erhältlich; sie wird aber auf Wunsch der ICI demnächst auch von anderen Vertragsfirmen sowie unmittelbar an den Endverbraucher selbst lieferbar sein.

Energie und Umwelt

Mit einer weltweiten Kapazität von mehr als 2 Millionen Tonnen gehört die ICI zu den bedeutendsten Chlorerzeugern der Welt und hat sich in der Entwicklung der – auf ihren eigenen Bedarf zugeschnittenen – Zellentechnologie ausgezeichnet. Bis vor noch nicht allzu langer Zeit beschränkten sich die möglichen Verfahren auf den Einsatz von Zellen für das Amalgam- und das Diaphragma-Verfahren; dann jedoch machte sich die ICI unter den Sachzwängen der Einsparung von Energie und des Umweltschutzes daran, ihre eigene Membranzellen-Technologie zu entwickeln.

Seit mehr als 80 Jahren hatte sich die chlorerzeugende Industrie fast ausschliesslich auf die beiden grundlegenden Verfahren – das Amalgam-Verfahren, bei dem Quecksilber als Kathode dient und Chlor an der aus Graphit bestehenden Anode freigesetzt wird, einerseits und das Diaphragma-Verfahren, bei dem eine poröse Scheidewand aus Asbest (die Diaphragma, d.h. die Membran) die Elektrodenräume trennt, um Nebenreaktionen zwischen dem gebildeten Alkalihydroxid und dem Chlor zu vermeiden, andererseits konzentriert. Beim Diaphragma-Verfahren besteht die Anode, an der sich das Chlor entwickelt, aus Graphit, während die Kathode, an der sich Wasserstoff bildet, aus Eisen besteht. Beide Verfahren repräsentieren einen hohen Entwicklungsstand, so dass wenig Hoffnung auf eine weitere, beträchtliche Verbesserung besteht – und dies gilt insbesondere für den Energieverbrauch.

Das mit Quecksilber arbeitende Verfahren ist, eben aufgrund der Verwendung von Quecksilber, in ein immer heftigeres Kreuzfeuer der Kritik unter den Gesichtspunkten des Umweltschutzes geraten und wurde z. B. in Japan infolge des vor einigen Jahren bekanntgewordenen Vergiftungskandals verboten. Das Diaphragma-

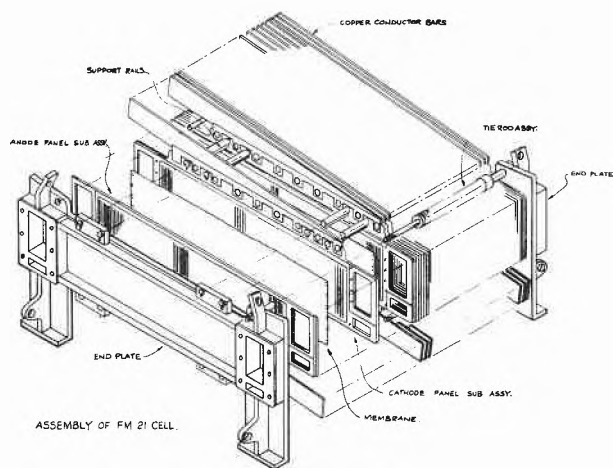


Abb. 1: Diese Übersichtszeichnung der Membranzelle des Typs FM21 zeigt die einfache Gestaltung dieser Konstruktion.

copper conductor bars	= Kupfer-Leitschienen
tie rod assy	= Zuganker, vollst.
end plate	= Konsole
cathode panel sub assy	= Kathodengitter, vollst.
membrane	= Membran
anode panel sub assy	= Anodengitter, vollst.
support rails	= Halteschienen

Verfahren führt wegen des zur Herstellung der Scheidewand der Elektrodenräume (Diaphragma) verwendeten Asbests ebenfalls zu einigen Umweltproblemen.

Jedoch wurde die «Membranzelle» mittlerweile aus dem Stadium einer interessanten wissenschaftlichen Kuriosität zu einer vermarktungsfähigen Realität entwickelt.

Langlebigkeit unter Beweis gestellt

Bis noch vor ganz kurzer Zeit beschränkten sich die Anwendungsbereiche auf verhältnismässig kleine Anlagen mit verhältnismässig einfachen Membranen; aber diese Anlagen bewiesen die Dauerhaftigkeit und Beständigkeit der Membranen während einer langen Betriebsdauer. Dies führte in Verbindung mit der Verfügbarkeit weiter fortgeschrittener Membranen, die den Stromverbrauch herabsetzten und die Leistungsfähigkeit des Verfahrens steigerten, dazu, dass die ICI vor etwa 10 Jahren eine Zellentechnologie entwickelte, die eine umfassende Nutzung der neuen Membran-Werkstoffe ermöglichte.

In der Membranzelle wirkt die komplizierte Kationemembran dem Fluss der Kochsalzlösung durch die Zelle hemmend entgegen und gestattet vornehmlich den Durchtritt von Natrium-Ionen. Folglich wird an der Kathode stark konzentriertes Natriumhydroxid abgeschieden, das nicht durch Salz verunreinigt ist.

Die Membranzelle des Typs FM21 ist das Ergebnis eines absichtlichen Versuchs, einen Grossteil dessen, was zuvor in der Konstruktion von Membranzellen zur Herstellung von Chlor bevorzugte Beachtung gefunden hatte und das zu verhältnismässig grossen und komplizierten Konstruktionen sowohl der bipolaren als auch der monopolaren Filterpresse, zu deren Schliessung Hydraulikzylinder erforderlich waren, führte, unberücksichtigt zu lassen. Infolge dieser Abweichungen widerspiegelt der Typ FM21 die Konstruktionsprinzipien des Plattenwärmeaustauschers.

Die Anzahl der Bauteile dieser Membranzelle wurde so gering wie möglich gehalten. Sie besteht lediglich aus einer Reihe von Anoden, Dichtelementen, Membranen und Kathoden. Die Reihenfolge dieser Bauteile wird so lange wiederholt, bis die geplante Zellenkapazität erreicht ist. Die auf diese Weise zusammengefassten Baugruppen werden zwischen zwei den stirn- und rückseitigen Abschluss bildende Konsolen eingesetzt und von Zugankern zusammengehalten. Es ist keine äussere Rahmenkonstruktion erforderlich. Desgleichen wurde durch die Anordnung innenliegender Ein- und Auslassöffnungen, deren Konstruktion nicht nur billiger, sondern auch sicherer ist, die Notwendigkeit, aussenliegende Rohrleitungen zu verwenden, ausgeschlossen.

Konstruktionsphilosophie

Die, auf der von demselben Konstruktionsteam bereits zuvor durchgeführten Arbeit beruhende, mit Feststofffiltermembranen ausgerüstete Zelle, erfüllt die folgenden, an Entwurf und Ausführung gestellten Anforderungen:

1. Aus Gründen der Einfachheit wurde die Zelle monopolar ausgelegt.
2. Zur Verringerung von Energieverlusten wurde der Stromlauf auf ein Minimum herabgesetzt, ohne dabei auf massive Kupferleiter zurückgreifen zu müssen.
3. Es wurden innenliegende Ein- und Auslasskanäle verwendet, um die bei diesem Verfahren verwendete bzw. entstehende Flüssigkeit durch die einzelnen Abteilungen der Zelle zu leiten. Durch diese einfache Anordnung werden getrennte Rohrleitungsanschlüsse vermieden.
4. Die Form der Elektroden ermöglicht ihre Herstellung aus einzelnen Titantafeln (für die Anode) bzw. aus Stahlblech (für die Kathode). Hinzu kommt die Tatsache, dass die Elektroden verhältnismässig klein gehalten sind, um die Entwicklung von Massenfertigungsverfahren wie automatisches Ausstanzen und Fließbandmontage der fertigen Bauteile zu ermöglichen.
5. Auf kostspielige Schweißarbeiten wurde bewusst verzichtet, um die für die ständige Herstellung eines geringen Elektrodenabstandes erforderliche Qualitätskontrolle zu ermöglichen, ohne sich auf speziell geschultes Personal verlassen zu müssen.
6. Der Aufbau der Zelle wurde auf ein Minimum an in Serienfertigung hergestellten Teilen in Form einteiliger Elektroden und Flachdichtungen begrenzt.
7. Durch den Verzicht auf Abstandhalter wurde eine in jeder Hinsicht variable und äusserst regelmässige Zusammensetzung des Zellenpakets erreicht, so dass zur Erzielung eines gleichförmigen Dichtungsdruckes zwischen den einzelnen «Bausteinen» und innerhalb des gesamten Zellenpakets lediglich einige Zugankerschrauben erforderlich sind.

Die Übernahme des Plattenwärmeaustauscher-Konstruktionsprinzips hat zu einer deutlichen Verringerung des Kosten- und Stellflächenbedarfs sowie zu einer beträchtlichen Steigerung der Bedienungsfreundlichkeit und Anpassungsfähigkeit geführt, ohne dabei negative Einflüsse auf die Betriebsleistung zu verursachen.

Das Argument lautet: Einfachheit

Es ist die Einfachheit der FM21, die sie von anderen Membranzellen-Konstruktionen unterscheidet. Diese Einfachheit, die sich aus der Plattenwärmeaustauscher-Konstruktion mit ihrer minimalen Anzahl von Bauteilen ergibt, bedeutet, dass sie einfach herzustellen, einfach zu bedienen und einfach zu warten ist. Dies wiederum bedeutet niedrigere Aufstell-, Betriebs- und Wartungskosten. Diese Membranzelle ist kompakt und robust gebaut und so leicht, dass die komplette Zelle von einem ungelerten Arbeiter ohne Mithilfe einer zweiten Person zusammengebaut werden (Abb. 2). Die Zerlegung lässt sich ebenso einfach durchführen.

Die drei Haupt-Bauteile der Zelle sind das Anodengitter, das Kathodengitter und die Membran. Die Anode ist eine leichte, gepresste Titanplatte, die in der ICI-eigenen Beschichtungsanlage mit einer Edelmetalloxid-Auflage



Abb. 2: Aufstellung und Zusammenbau einer Membranzelle des Typs FM21 vor Ort. Auf das Fehlen einer äusseren Rahmenkonstruktion wird besonders hingewiesen.

versehen wurde, deren Wirksamkeit bisher bei der Herstellung von mehr als 15 Millionen Tonnen Chlor unter Beweis gestellt wurde. Bei der Kathode handelt es sich um eine ähnliche Konstruktion, die aus vielerlei Stahlsorten – mit oder ohne Beschichtung – bestehen kann, was jeweils von den überall auf der Welt verschiedenen Strompreisen und Betriebsarten abhängig ist. Die Zelle kann mit jeder der handelsüblichen Membranen ausgerüstet werden.

Die Membranzelle des Typs FM21 hat einen Stromverbrauch von 2300 kWh (bei einer Stromdichte von 2 kA/m^2) pro Tonne 35prozentiges Natriumhydroxid, dessen Qualität dem des unter Einsatz von Quecksilber gewonnenen Natriumhydroxids entspricht. Gegenwärtig im Stadium der Erprobung befindliche Entwicklungen – wie z. B. eine von der ICI im Jahre 1962 zum Patent angemeldete Technik, bei deren Anwendung keine Elektrodenabstände mehr erforderlich sind – sollen innerhalb des nächsten Jahres den Energieverbrauch auf weniger als 2000 kWh/t verringern. Die Zellen wurden bisher mit einer Stromdichte von bis zu 4 kA/m^2 betrieben und sind in jeder Ampere-Kombination bis zu 150 kA erhältlich. Eine länger als zwei Jahre dauernde Standzeit der Membranen kann erwartet werden, während die Haltbarkeit der Anodenbeschichtung mit mindestens sechs Jahren veranschlagt wird.

Mehr Elektrodengitter

Die nach dem Baukastenprinzip ausgelegte Bauweise ermöglicht es, die Zellenkapazität durch einfache Aufnahme weiterer Elektrodengitter zu steigern. Aus diesem Grunde eignet sich der Typ FM21 ganz besonders zur Umrüstung von nach dem Amalgam- und dem Diaphragma-Verfahren arbeitenden, bereits bestehenden Anlagen zur Chloralkali-Elektrolyse.

Zusätzlich zu Labor- und Versuchsanlagen befinden sich seit mehr als einem Jahr im Massstab 1:1 gebaute Zellen

in Betrieb. So wurde erst vor kurzem eine Vorführanlage mit einer Jahresleistung von 2500 t in den Werken der ICI in Lostock, Grossbritannien, in Betrieb genommen.

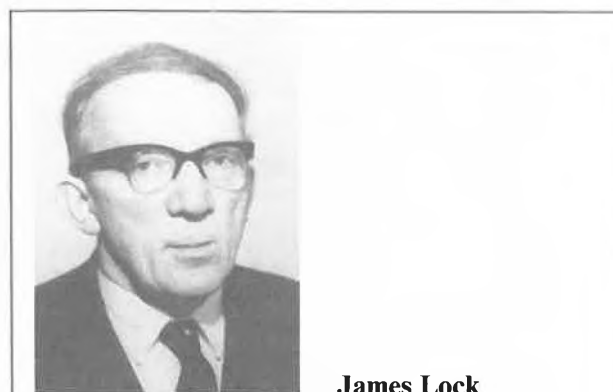
Nach Ansicht der ICI wird man – von wenigen Ausnahmen abgesehen – zur Herstellung neuer Chlorgewinnungsanlagen nicht mehr auf das bisher befolgte Amalgam- bzw. Diaphragma-Verfahren zurückgreifen; und mit der fortschreitenden Suche nach weniger energieaufwendigen Verfahren und dem immer fühlbarer werdenden Umweltschutzgedanken werden die mit der technischen Gewinnung von Chlor beschäftigten Unternehmen ihre bestehenden Anlagen in verstärktem Masse mit Membranzellen umrüsten bzw. sie gegen diese austauschen.

Korrespondenzadresse:

James Lock, BSc.
IPC Industrial Press Ltd.,
Quadrant House, The Quadrant,
Sutton, Surrey SM2 5AS, GB

Verzeichnis der erwähnten Firmen

- 1 ICI Ltd, Mond Division, PO Box 13, The Heath, Runcorn, Cheshire, England
- 2 Chemetics International Ltd, Vancouver, Canada
- 3 Catalytic International Inc., 1 Kingsway, London WC2



James Lock

Nach einem Studienabschluss an der Universität Bristol erwarb sich der Autor seine Spezialkenntnisse in mehrjähriger Industriepraxis.

Die praktische Tätigkeit erfolgte auf dem Gebiete der chemischen Verfahrenstechnik bei «Monsanto» und in der Entwicklung von Prozesssteueranlagen für «Pye Unicam». Vor seinem Übertritt in die Publizistik arbeitete James Lock als Verfahreningenieur mit Grossanlagen der Firma «Vickers». Er ist heute in der Redaktion der in London erscheinenden technischen Zeitschrift «PROCESSING» tätig.

Neues aus Wissenschaft und Technik

Die Entwicklung der Hochschulen in den 80er Jahren *

«Der Schweizerische Wissenschaftsrat entfaltet Perspektiven der schweizerischen Hochschulentwicklung 1981–1990.»

Das Hochschulförderungsgesetz weist dem Wissenschaftsrat – er ist «beratendes Organ des Bundesrates für alle Fragen der nationalen Wissenschaftspolitik» – eine anspruchsvolle Aufgabe zu: Er soll die Grundlagen für eine gesamtschweizerische Wissenschafts- und Forschungspolitik beschaffen und überprüfen sowie die Massnahmen vorschlagen, die zur Verwirklichung dieser Politik nötig sind (HFG Art. 18 Abs. 1). Dieser Auftrag schliesst ein, dass er die Voraussetzungen für eine Hochschulpolitik unter nationalem Aspekt beibringt. Der Gesetzgeber verpflichtet ihn ausdrücklich zur «Aufstellung von Richtlinien über den Ausbau und die Zusammenarbeit der schweizerischen Hochschulen unter Wahrung der Schulhoheit der Kantone und der Autonomie der Hochschulen», zur «Ausarbeitung von Empfehlungen für die Hochschulförderung sowie für die wirksame Erfüllung der den Hochschulen in Lehre und Forschung zukommenden Aufgaben zuhanden des Eidgenössischen Departements des Innern sowie der Hochschulkonferenz» (HFG Art. 18 Abs. 3 lit. a und c).

Es entspricht der vom Gesetzgeber vorgesehenen Aufgabenteilung zwischen Hochschulkonferenz und Wissenschaftsrat, wenn jene (über eine interne Hochschulplanungskommission) für die gegenseitige Abstimmung der Entwicklungspläne der einzelnen Hochschulen sorgt, der Rat hingegen, unter Berücksichtigung u. a. sozioökonomischer und demographischer Gesichtspunkte, allgemeine Überlegungen anstellt, um einen Rahmen vorzuschlagen, innerhalb dessen die Planungen der einzelnen Hochschulen auf gesamtschweizerische Bedürfnisse und Ziele auszurichten wären.

Dieser Aufgabe entsprechen die vom Wissenschaftsrat anfangs April verabschiedeten «Perspektiven der schweizerischen Hochschulpolitik 1981–1990». Ausgehend vom Versuch, die Entwicklung der Nachfrage nach Studienmöglichkeiten im nächsten Dezennium abzuschätzen; gestützt auf Überlegungen zur intern bzw. extern bedingten Entwicklung der Wissenschaften; unter Berücksichtigung schliesslich der mutmasslichen Verfügbarkeit öffentlicher Finanzen werden Folgeprobleme im Hochschulbereich und ihre Lösungsmöglichkeiten erwogen.

Die Perspektiven zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich nicht vorweg und widerstandslos den angeblichen finanziellen Sachzwängen beugen. Vielmehr nötigen sie zur Frage, was im Hochschulbereich, damit aber auch in Gesellschaft und insbesondere Wirtschaft geschehen könnte, blieben den Hochschulen jene Mittel versagt, deren sie zur gedeihlichen Entwicklung bedürfen. So helfen sie mit, sachbezogene Überlegungen nicht gänzlich unter der Tutel finanzpolitischer Erwägungen anstellen zu müssen. Dem gegenüber verliert der zu erwartende Vorwurf, die Perspektiven seien unrealistisch, viel von seinem Gewicht.

In der *allgemeinen These*, unter die er seine ganze Arbeit stellt, geht der Wissenschaftsrat davon aus, dass die mutmassliche Entwicklung 1. der Nachfrage nach Studienplätzen sowie der Anforderungen an Studieninhalte und Ausbildungsmethoden, 2. der Wissenschaften, 3. der verfügbaren finanziellen Mittel «in den kommenden zehn Jahren innerhalb der Hochschulen eine Reihe von Problemen neu verursachen oder verschärfen wird. Der Wissenschaftsrat ist sich bewusst, dass diese These die voraussichtliche Wirklichkeit nur vereinfacht wiedergibt. Einerseits hängen die genannten Bestimmungsgrössen ihrerseits

mit komplexen Prozessen im Bereich der Politik, der Kultur und der Wirtschaft auf nationaler und internationaler Ebene zusammen. Andererseits prägen sich die absehbaren Probleme von Hochschule zu Hochschule und von Fachbereich zu Fachbereich unterschiedlich aus. Unbesehen dieser Relativierung ermöglicht die vereinfachende These, die wichtigsten Probleme systematisch zu erfassen und zu beschreiben.»

Dem Aufbau der Perspektiven folgend, fassen wir zuerst die *Prämissen* für die Jahre 1981–1990, von denen der Wissenschaftsrat ausging, zusammen. Daran knüpfen wir eine auf das Wichtigste beschränkte *Übersicht über Folgen und Empfehlungen* für das Hochschulwesen allgemein, für die Lehre, für die Forschung und schliesslich für den Einsatz von Personal, finanziellen Mitteln und Flächen. Wir bedienen uns dabei einer Zusammenstellung, die vom Sekretariat der Schweizerischen Hochschulkonferenz verfasst wurde.

1. Die Prämissen für die Jahre 1981–1990

– Die Studentenzahlen werden zwischen 1984 und 1990 einen Wert von 67 000–72 000 erreichen.

– Die Zahl der Studienanfänger wird bis 1986 auf ca. 12 000 ansteigen.

– Zwischen 1980 und 1990 werden die einzelnen Hochschulen unterschiedliche Wachstumsraten aufweisen: ZH, GE, VD, ETHL überdurchschnittlich, SG unterdurchschnittlich, BE, FR, BS, NE, ETHZ durchschnittlich.

– Bezogen auf 1974 werden die einzelnen Fachbereiche unterschiedliche Wachstumsraten aufweisen; überdurchschnittliche: Pharmazie, Veterinärmedizin, Theologie, Land- und Forstwirtschaft, Ingenieurwissenschaften, Rechtswissenschaften, Phil. I-Fächer. Unterdurchschnittliche: Bauwesen, Humanmedizin, Wirtschafts- und Sozialwissenschaften; durchschnittliche: Naturwissenschaften.

– Berufswünsche und -perspektiven der Studierenden werden vielfältiger (neben Einkommen, Prestige, Macht, gewinnen Selbstverwirklichung, Sinnerfüllung, Umwelt- und Sozialverantwortung an Bedeutung).

– Das Selektionsproblem wird sich verschärfen (Forschung).

– Das Wissenschaftssystem wird sich weiter ausdifferenzieren (Entstehung neuer, eigenständiger Forschungsgebiete) und institutionell verfestigen (Entstehung neuer organisatorischer Einheiten).

– Besonders in anwendungsnahen Disziplinen wird mit disziplinübergreifenden Ansätzen versucht, den Wirklichkeitsbezug zu verbessern.

– Die Nachfrage nach anwendbarem Forschungswissen wird wachsen.

– Dies wird auch einen Ausbau der Dienstleistungsfunktion der Hochschulen nahelegen.

– Ohne real steigende Finanzmittel werden die Hochschulen die Probleme kaum bewältigen können.

– Bund, Hochschulkantone und Kantone ohne Hochschule müssen sich verstärkt finanziell engagieren.

2. Folgen und Empfehlungen für das Hochschulwesen allgemein

a) Folgen

– Die Verhältnisse im föderalistisch organisierten Hochschulwesen wandeln sich, da die grössten Universitäten (ZH, GE) am stärksten anwachsen, aber gleichzeitig die relativ geringsten Subventionen erhalten; damit fehlen wesentliche materielle Anreize.

– Die Belastung der Dozenten durch die Lehre wächst weiter an, womit weniger Zeit für die Forschung und für Dienstleistungen verfügbar wird; diese Tendenz erfasst vor allem Disziplinen, die schon heute ungünstige «Betreungsverhältnisse» aufweisen; eine Trennung in Lehr- und Forschungsdisziplinen könnte zu

* Aus dem «Bulletin der SNG» 1981/2, General-Sekretariat der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft, 3001 Bern.

einer Spaltung des Hochschulwesens führen; dessen Funktion und organisatorische Struktur würden nachhaltig verändert.

– Das Spannungsverhältnis der Hochschulen zu ihrer Umwelt hat sich akzentuiert und lässt sich durch Öffentlichkeitsarbeit allein nicht mehr abbauen.

b) Empfehlungen

– Hochschulzulassungsbeschränkungen sind zu vermeiden; die freie Studienwahl und nach Möglichkeit auch die freie Wahl des Studienorts müssen gewährleistet bleiben: Wahl und Zuteilung sollen nach dem Prinzip der Selbstregulierung erfolgen; die Informations- und Beratungstätigkeit ist deshalb zu intensivieren, was personelle und organisatorische Massnahmen nötig macht; auch ist das Stipendienwesen auszubauen und zu harmonisieren.

– Es müssen besondere Anstrengungen unternommen werden, um den Stand der Forschungsressourcen in verschiedenen Disziplinen der Geistes-, Rechts- und Sozialwissenschaften zu halten; der Nationalfonds soll die Forschung in diesen Disziplinen bis 1987 überdurchschnittlich fördern; die Hochschulen sollten spezielle Massnahmen zur Förderung der Forschung in diesen Disziplinen vorbereiten und verwirklichen.

– Die Öffentlichkeitsarbeit der Hochschulen muss zwar intensiviert werden; darüber hinaus sind aber Gedanken darüber anzustellen, wie die Hochschulen bei der Ausgestaltung von Lehre, Forschung und Dienstleistungen den gesellschaftlichen Problemen besser Rechnung tragen können; hierbei sind die regionalen Erfordernisse zu berücksichtigen.

3. Folgen und Empfehlungen für die Lehre

a) Folgen

– Das Beziehungsgefüge zwischen Studiennachfrage, Ausbildung und Beruf gestaltet sich um; viele Studenten (soziale Mittelschicht, Frauen) haben andere Erfahrungshintergründe und Wertmuster; bei den Berufsperspektiven treten z.T. vermehrt ideelle Motive an die Stelle materieller und Prestige-Gesichtspunkte; Hochschulabsolventen übernehmen mehr Aufgaben im mittleren Beschäftigungsbereich, was zu Spannungen zwischen Ausbildung und Beruf führt; da die Absolventenzahlen zunehmen und die Wirtschaft eher stagniert, kommt es zu Berufseinmündungsproblemen.

– Das ungleiche Anwachsen des Lehrkörpers und der Studentenzahlen beeinflusst die Studiensituation und das Verhalten der Lehrenden und Lernenden; das Lehrangebot wird standardisiert (Grossveranstaltungen statt wirksamere Lehrformen in kleinen Gruppen); dies findet eine Entsprechung auch im Prüfungswesen (objektivierende Verfahren statt individuelle Prüfungen); die Wissensexpansion verändert die Leistungsanforderungen und erhöht den Leistungsdruck; zusammen mit den steigenden Studentenzahlen kann das zu einer verstärkten intra-universitären Selektion führen, wobei quantitative Kriterien an die Stelle von qualitativen treten können.

– Es stellen sich grosse Probleme bei der Auswahl des Studien- und Wissensangebots (institutionell-organisatorische Verfestigung des Lehrangebots im Zusammenhang mit dem Lehrstuhlsystem); zwecks Steuerung und Kontrolle des Studienverlaufs entstehen Tendenzen zur Reglementierung und Verschulung, was den individuellen Gestaltungsraum der Studenten einengt; die disziplin- und fakultätsorientierte Organisation stellt ein Hindernis für koordinierte und besonders interdisziplinäre Studien dar.

– Die Nachfrage nach einem Weiterbildungsangebot der Hochschulen wird immer stärker, unter anderem weil die Veränderung der Lebens- und Überlebensbedingungen ein ständiges Weiterlernen notwendig macht.

b) Empfehlungen

– Es ist zu prüfen, ob und inwieweit das Studienangebot den Erwerb wissenschaftlicher, beruflicher und sozial-allgemeiner Handlungsfähigkeit unterstützt, wobei in Studiengängen, die nicht auf präzise umschriebene berufliche Aufgaben vorbereiten,

Flexibilität anzustreben ist; die Nachdiplom-Ausbildung ist zu systematisieren und auszubauen (wissenschaftsorientierte Doktoratsstudien, berufsorientierte Aufbaustudien, rekurrentes Bildungsangebot); die Zugangswege zum rekurrenten Bildungsangebot sind möglichst offen zu gestalten; die Nachdiplom-Ausbildungsangebote sind aufeinander abzustimmen (Schwerpunkte in freier Absprache, Verbundsystem), es sind Personen und Stellen zu bezeichnen, die sich kontinuierlich mit Studienfragen befassen («Freisetzung» von Personen und Mitteln).

– Der Sicherung des Berufsbezugs ist im Studium grosse Aufmerksamkeit zu schenken; in den einzelnen Studiengängen ist ein praxisbezogenes Bildungsangebot zu integrieren (Orientierungsphasen an den kritischen Stellen des Studienverlaufs; Einbau von Praktika, Erkundungen und Informationen über die Arbeitswelt); für Absolventen der Studiengänge, die mit Berufseinmündungsproblemen kämpfen, ist kurzfristig ein ergänzendes Studienangebot bereitzustellen; die Beratung durch Hochschullehrer und professionelle Berater ist zu verstärken (Hilfe zur Selbsthilfe); allenfalls sind geeignete personelle und organisatorische Massnahmen zu ergreifen.

4. Folgen und Empfehlungen für die Forschung

a) Folgen

– Die Spannungen zwischen den wissenschaftsintern und wissenschaftsextern bestimmten Forschungsbedürfnissen und den verfügbaren Ressourcen verstärken sich; die Selektion und die Abgrenzung von forschungswürdigen Gebieten werden deshalb zum zentralen Forschungspolitikum; sie offenbaren sich auf allen Ebenen der Forschungsförderung: gesamtschweizerisch, in den Hochschulen (Schaffung von Instituten und Stellen), disziplinbezogenen (Projektförderung).

– Forschungsdisziplinen, die wesentlich von hochschulinternen Mitteln abhängig sind, beschlagen gleichzeitig jene Bereiche, die ein starkes Wachstum der Studenten aufweisen und daher über weniger Forschungsressourcen verfügen; sie sind somit doppelt benachteiligt; das Forschungspotential dieser Disziplinen wird so geschwächt, dass Forschungslücken nicht gedeckt und neue entstehen können; während an einzelnen Hochschulen bestimmte Disziplinbereiche mit Forschungsressourcen günstig ausgestattet sind, ist hier die Provinzialisierungsgefahr gross.

– Wichtigstes Instrument der hochschulinternen Forschungsförderung ist die Personal-, besonders die Berufungspolitik; eine gezielte Forschungspolitik durch Lehrstuhlinhaber und Institute fördert Forschungsstrukturen, die gegenüber extern bestimmten Neuorientierungen widerstandsfähig sind; da heute kaum neue Stellen geschaffen werden können, sind Richtungsänderungen in der Hochschulforschung nur langfristig möglich, wobei grosse Hochschulen gegenüber kleinen im Vorteil sind; die Forschungsfreiheit ermöglicht Richtungsänderungen in der Forschung durch die Forscher selber.

b) Empfehlungen

– Die Hochschulen müssen ihre Anstrengungen zur Erfassung der Forschungssituation, zur Identifikation von Problemen, Defiziten und strukturellen Schwächen und zur Formulierung von Forschungszielen verstärken; diese Arbeiten sind mit der Entwicklungsplanung abzustimmen; sie sind gesamtschweizerisch zu integrieren (Beurteilung unter globalen Gesichtspunkten).

– Es sind Sondermassnahmen zur Förderung der Forschung vorzubereiten; die Hochschulen sollten entsprechende Budgetposten schaffen, die Ausstattungsbeiträge für bestimmte Forschungseinheiten und die Finanzierung von Projekten ermöglichen; damit könnten auch Vorstudien durchgeführt und Projekte vorbereitet werden, die später z.B. durch den Nationalfonds finanziert werden; Forschungsfreisemester sind vermehrt für Dozenten vorzusehen, die durch Lehre stark belastet sind.

– Die thematische Orientierung der Doktoratsarbeiten sollte vermehrt auf die Forschungsprogramme der Institute und Lehrstühle bezogen werden (dadurch Erweiterung der For-

schungsressourcen); die Entwicklung und periodische Überprüfung eines Forschungsprogramms unter Beteiligung aller wissenschaftlich Arbeitenden fördert eine solche thematische Ausrichtung.

5. Folgen und Empfehlungen für Personal, Finanzmittel und Flächen

a) Folgen

– Angesichts der knappen Mittel intensivieren sich die Auseinandersetzungen zwischen den Fachgruppen; die Wahrung des Besitzstandes und starke institutionelle Eigeninteressen fördern die Fortschreitung historisch entstandener Muster der Mittelverteilung (Erschwerung von Umlagerungen und der Schaffung hochschulinterner Forschungs- und Lehrschwerpunkte).

– 52,4% der Dozenten gehören zur Altersgruppe der 35–49-jährigen, was Auswirkungen auf den Ersatzbedarf hat (im laufenden Jahrzehnt gering, zwischen 1990 und 2005 gross); die Aufstiegschancen des wissenschaftlichen Nachwuchses sind somit bis 1990 ungünstig; die Arbeitssituation des wissenschaftlichen Nachwuchses dürfte sich verschlechtern (zeitliche Begrenzung der Besetzungsdauer bei Assistentenstellen; vermehrter Einbezug der Assistenten in den Lehr-, Forschungs- und Selbstverwaltungsbetrieb, dadurch Verkürzung der Zeit für individuelle Weiterqualifikation).

– Die pro Student verfügbare Hauptnutzfläche variiert sowohl innerhalb der Fachgruppen wie auch zwischen den Hochschu-

len erheblich; es ist jedoch schwierig, sich ein Bild über räumliche Engpässe bei den steigenden Studentenzahlen zu machen (mangelnde Auskünfte über Flächenangaben in Mietobjekten, Provisorien, usw.); auch fehlt eine Übersicht über Art, Alter und Zeitpunkt des Ersatzes teurer technisch-wissenschaftlicher Infrastrukturen.

b) Empfehlungen

– Die Hochschulen müssen versuchen, ihren Handlungsspielraum im Einsatz ihrer Mittel zu erhöhen; dies kann erreicht werden z. B. durch aus frei gewordenen Stellen gebildeten Pools, die eine Neuzuteilung gemäss den hochschulpolitischen Zielsetzungen erlauben; durch Schaffung von Teilzeitstellen, wo das ohne Beeinträchtigung von Lehre, Forschung und Dienstleistungen möglich ist; sodann durch Überprüfung der Besoldungsstrukturen und Berücksichtigung der Angebot-Nachfragesituation bei der Rekrutierung von Hochschulmitarbeitern.

– Prüfung der Frage, in welchem Masse Aufgaben und Verantwortlichkeit in Lehre, Forschung, Dienstleistungen und Administration auf die verschiedenen Personalkategorien verteilt werden können, zwecks Erhöhung des Handlungsspielraums der Hochschullehrer für kreative und innovative Arbeit in Lehre und Forschung.

– Klärung, ob die Raumbewirtschaftung und die Auslastung wissenschaftlich-technischer Infrastrukturen verbessert werden können (u.a. Mehrfachnutzung).

Atomic Weight – Love it or Leave it *

N. E. Holden

Brookhaven National Laboratory, Upton,
New York 11973, USA

Chairman of the IUPAC Commission on Atomic Weight
and Isotopic Abundances

I. Introduction

The definition of "atomic weight" has been under intense discussion in recent years for a number of reasons. In the early nineteenth century, scientists considered the atomic weight of an element to be a constant of nature. *Aston's* discovery of isotopes [1] and *Thode's* work on the variation in nature of boron's isotopic composition and its atomic weight [2] have made scientists realize that atomic weights are not "constants of nature". As methods and techniques for detecting variations in isotopic composition improved, and the observed variation in composition became comparable to or larger than the experimental uncertainties, restrictions were included on the atomic weight values to indicate under what conditions these values applied. These restrictions made the choice of an atomic weight value more difficult for some elements.

In addition to this problem, the International Committee on Nomenclature and Symbols (IDCNS) of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) has been urging that the term "atomic weight" be discarded since it is not a weight and is, in fact, dimensionless. These two difficulties have been discussed at length over the past decade. The International Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances (ICAW) has proposed [3] and IUPAC has approved a new definition (see Section III) to improve this situation with regard to the problem of a variable atomic weight.

The following discussion treats the background of the second difficulty in more detail and investigates the possibilities of resolving it.

* Aus «International Newsletter on Chemical Education» Nr. 16, Dezember 1981, IUPAC-Sekretariat, Oxford, GB.

II. History

Early work on combining weights led Dalton to his atomic hypothesis and the first table of relative atomic weight of the elements. Since substances combine in simple numerical ratios of atoms, the relative masses of the reacting atoms could be deduced from the observed ratios of combined weights. At that time, the extremely small magnitude of the mass of a nuclide ($\sim 22 \times 10^{-24}$ to $\sim 4 \times 10^{-22}$ grams) was beyond measurement capabilities. A century later, *Aston's* mass spectrograph enabled scientists to determine mass ratios by physical means. The discovery of the isotopes of oxygen in 1929 by *Giauque* and *Johnston* [4] led to a situation in which physicists use a scale with $^{16}\text{O} = 16$, while chemists used an elemental oxygen = 16 scale. Further complications followed when the isotopic composition of oxygen was found to be variable in nature.

After agreement by physicists and chemists, a new scale with $^{12}\text{C} = 12$ was chosen and a new table of atomic weights was prepared in 1961 [5]. At the same time, the ICAW proposed to change the name "atomic weight" to "relative atomic mass". However, the Commission on the Nomenclature of Inorganic Chemistry of IUPAC reported to the Inorganic Chemistry Division that "atomic weight" should be retained (see Section IV). Twenty years later, the ICAW is now the strong proponent of no change in the name "atomic weight".

III. A New Definition

The presently IUPAC approved definition of atomic weight (mean relative atomic mass) of an element from a specified source is "the ratio of the average mass per atom of the element to $1/12$ of the mass of an atom of ^{12}C ".

There are a number of remarks on this definition:

- 1 An atomic weight can be defined for any sample.
- 2 Atomic weights are evaluated for atoms in their electronic and nuclear ground states.
- 3 The "average mass per atom" in a specified source is the total mass of the element divided by the total number of atoms of that element.
- 4 Dated Tables of Standard Atomic Weights published by the

ICAW refer to its best knowledge of the elements in natural terrestrial sources.

This present definition has resulted from discussions held for over a decade to solve the problem of the variation of the atomic weight and isotopic composition. With this problem finally removed, discussion is now shifting to the name of the quantity presently defined as "atomic weight".

This new definition was accepted by IUPAC and by the International Union of Pure and Applied Physics (IUPAP). Most recently, IUPAP changed the name "atomic weight" to "relative atomic mass" with the identical definition. This change was based on the apparent misinformation that IUPAC had taken a similar action at the IUPAC General Assembly at Davos, Switzerland, in September 1979.

IV. Proposed Name Change

There has been mounting pressure to replace the term "atomic weight" because it is not a weight, and other groups use a similar definition for the term "relative atomic mass". Mass is a more fundamental property of matter than weight. However, this distinction is less significant when you refer to relative, not absolute, quantities and the numbers are dimensionless, as pointed out by the IDCNS.

The name "atomic weight" refers back to a time when atomic masses could only be determined by procedures that involved weighing, i. e., observing a mass reacting to the attraction of the earth's gravitational field. The relative value is, of course, the same since at any one location the acceleration due to gravity would be the same for the mass of the element and of the standard.

The Commission on the Nomenclature of Inorganic Chemistry had dismissed the request for a change to "relative atomic mass" some twenty years ago with the argument "from dimensional considerations" it is quite irrelevant whether the term "atomic weight" is retained or whether it is replaced by the term "relative atomic mass." Since the former is a well-established term with a definite meaning which has been used by chemists for a long time without giving rise to any confusion, the Commission on Nomenclature recommends that "atomic weight" be retained inasmuch as the other alternative might be confused with the atomic mass of a single isotopic species. If it is felt, however, that the term "atomic weight" should be abandoned for some reason, then it should be replaced by a term which indicates that it is actually a pure number.

Peiser [6] has pointed out the "atomic weight" is firmly established in usage by the vast majority of chemists, and to force a change should be for some reason other than pressures from persons (mostly not chemists) who illogically proclaim that it is an incorrect expression. There is not rule in practice or by consensus that any definition of the meaning of a noun modified by an adjective must have the dimensions of the noun. For example, a specific weight is not a weight, dipole moment is not a moment, resolving power is not a power, electromotive force is not a force and relative atomic mass is not a mass.

If a strong reason is presented for change, the substitute term should be unambiguous and relatively simple. Relative Atomic Mass and Atomic Mass are now used unambiguously by physicists for the mass of a single atom of an individual nuclide. It is ambiguous and confusing to use the same term to mean a mixture of isotopic nuclides of a particular composition characterizing an element. The "Atomic Mass Table" of Wapstra and coworkers [7], which is presently used by the ICAW in preparation of its atomic weight table, is given in unified atomic mass units. Scientists would confuse this "Atomic Mass Table" prepared with the encouragement of the IUPAP SUNAMCO Commission (C2 and C13) with an IUPAC "Atomic Mass Table". The situation would become even more confusing if the Atomic Weights Commission should also change its name to Atomic Mass Commission as has been suggested.

Wolfe [8] has recently commented that the process of "weighing" with any kind of balance, as distinguished from a spring scale, determines the *mass* of an object by comparing it with a standard mass, called a *weight*. He suggests that "gravity force" might be a better name than "weight" for technical use in physics, because of the rather general use of the term "weight" to mean mass.

Roth [9] has pointed out that in spite of possible confusion between the concept of weight and mass, he has never had a student who misused the term atomic weight.

Murphy [10] noted that in some new chemistry texts, the term weight has been systematically eliminated throughout. The only reference to a weight is now uniquely in the term "atomic weight", which should minimize any possible confusion.

V. Conclusion

My conclusion from the above discussion is that the term "atomic weight" is generally understood by users and should not be changed at the present time. Atomic weight has been used for almost two hundred years and there appears to be no confusion on the part of users. No strong or compelling reasons have yet been presented for making a change. The alternative most often suggested, "relative atomic mass", would cause orders of magnitude more confusion than presently exists. The ICAW is a conservative group whose procedure has always been to make no change unless the reasons are compelling and that the change should be an obvious improvement of the present situation. Serious consideration for a change is not given unless these conditions are met.

I would be surprised if the ICAW were to treat the change in the name "atomic weight" in a manner different from their above standard procedures.

To paraphrase "Humpty Dumpty" from Lewis Carroll's "Through the Looking Glass", [11] when atomic weight is used it means just what the ICAW chooses it to mean – neither more, nor less. As long as one defines what one means by atomic weight and uses it in a consistent fashion there should be no problem. In conclusion, quoting Humpty Dumpty, "The question is, which is to be master" – the words or the ICAW? I think that this summarizes the situation at present.

Literature

- 1 F. W. Aston: *Phil. Mag.*, sixth series 39, 449 (1920).
- 2 H. G. Thode et al.: *J. Am. Chem. Soc.* 70, 3008 (1948).
- 3 N. E. Holden and R. L. Martin: *Pure Appl. Chem.* 52, 2349 (1980).
- 4 W. F. Giaque and H. L. Johnston: *J. Am. Chem. Soc.* 51, 3528 (1929); *Nature* 123, 831 (1929).
- 5 A. E. Cameron and E. Wickers: *J. Am. Chem. Soc.* 84, 4175 (1962).
- 6 H. S. Peiser: private communication to E. Roth and N. E. Holden, June 5, 1979.
- 7 A. H. Wapstra and K. Bos: *Atomic Data Nucl. Data Tables* 19, 175 (1977).
- 8 H. C. Wolfe: *Am. J. Phys.* 47, 574 (1979).
- 9 E. Roth: private communication to N. E. Holden, August 19, 1980.
- 10 T. J. Murphy: private communication to N. E. Holden, August 19, 1980.
- 11 Lewis Carroll, "Through the Looking-Glass and what Alice Found There" 1872, McMillan and Co. 1st Ed. (London).

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

100 Jahre Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie

Der Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zum Jubiläum der SGCI



Dr. P. Rhyner

Die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie feiert am 10./11. Juni 1982 ihr 100jähriges Bestehen. Weitsichtige Unternehmer haben früh erkannt, dass es in dem damals noch sehr geheimnisvollen Bereich der Chemie viele gemeinsame Probleme zu lösen gilt. Damals mögen wirtschaftliche und herstellungstechnische Fragen im Vordergrund gestanden haben.

Schrittweise rückten Anliegen bezüglich Schutz der Mitarbeiter, Beschaffung von Rohstoffen, Erschliessung von Märkten zu den Problemen der Schaffung neuer Verfahren und neuer Produkte in den Vordergrund. Schubweise entwickelte sich in der Schweiz eine Industrie, welche sich heute stolz neben die Unternehmen grosser Länder stellen darf.

Der Chemiker wurde mit seinen technischen Hilfen zum entscheidenden Faktor der Entwicklung der chemischen Industrie. Unternehmer und Fachmann verbanden sich in geeigneter Weise zum heutigen Gespann.

Viele Mitglieder des Schweiz. Chemiker-Verbandes gehören durch ihre Tätigkeit in den Kreis der Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie.

Wenn der Schweiz. Chemiker-Verband der Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie zum Jubiläum gratuliert und ihr weitere erfolgreiche Jahre wünscht, so geschieht dies im Hinblick auf die schicksalhafte Verknüpfung dieser Berufsgruppe mit einem besonderen Gefühl der Verbundenheit.

Die gemeinsamen verantwortungsbewussten Anstrengungen des Chemikers in wissenschaftlichen und technischen Belangen und des Unternehmers in seinen Aufgaben wirtschaftlicher und öffentlicher Natur mögen auch in der Zukunft zum erfolgreichen Fortbestand der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie beitragen.

Dr. Paul Rhyner

SGCI: Seit 1882 im Dienste der chemischen Industrie

Die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) kann in diesem Jahr ihr 100jähriges Bestehen feiern. Dieses Jubiläum (Festakt am 10. 6. 82 in Basel) gibt Anlass, auf die Geschichte des Chemie-Dachverbandes zurückzublicken.

Als offizieller Gründungstag ging der 12. März 1882 in die Geschichte der Gesellschaft ein. An diesem Tag fand nämlich in Zürich auf Initiative von Prof. Dr. Arnold Rosset die konstituierende Generalversammlung statt. Bereits in den ersten Statuten wurde als Verbandszweck die «Förderung und Wahrung der Interessen der chemischen Industrie der Schweiz» festgelegt. Dieser Zielsetzung ist die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie durch das ganze vergangene Jahrhundert hindurch treu geblieben; auch heute noch kommt ihr erste Priorität zu.

Kurz nach ihrer Gründung trat die SGCI an eine bedeutende Aufgabe, die Beteiligung der chemischen Industrie an der Landesausstellung 1883 in Zürich, heran. Nachdem in der zweiten Hälfte der achtziger Jahre ein grosser Teil der Arbeit der Revision des Zollgesetzes und des Zolltarifs gewidmet worden war, trat die Gesellschaft im Jahre 1893 dem Schweizerischen Handels- und Industrie-Verein bei. Es waren vor allem Problemstellungen der Textil- und Textilveredelungsindustrie, welche die SGCI damals besonders intensiv beschäftigten, und die schliesslich zu diesem Beitritt führten. Diese Mitgliedschaft bestimmte nun den Weg, auf dem ein grosser Teil der Geschäfte behandelt wurden. Der Aufgabenkreis der SGCI vergrösserte sich schnell, hatte sie doch jetzt laufend in allen Angelegenheiten der Gesetzgebung und der Wirtschaftspolitik Stellung zu nehmen. So kam sie auch mit jenen Problemkreisen in Berührung, die für die chemische Industrie zwar nicht unmittelbar, vom allgemein schweizerischen Gesichtspunkt her aber nicht weniger wichtig waren.

Wirtschaftliche Landesvorsorge: seit 1915 bis heute

Von den vielfältigen Aufgaben, mit denen sich die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie in der Folge zu befassen hatte, gilt es, die Mitwirkung bei der Landesversorgung und in der Kriegswirtschaft hervorzuheben. Innert dreier Jahrzehnte sollte die SGCI zweimal Gelegenheit haben, auf diesen Gebieten massgeblich mitzuwirken. Bereits im Jahre 1915 wurde eine erste kriegswirtschaftliche Fachstelle, die spätere «Sektion Chemie» errichtet, welche damals der Handelsabteilung (heute Bundesamt für Aussenwirtschaft) unterstellt war. Noch viel enger war hingegen die Mitwirkung der SGCI an den kriegswirtschaftlichen Einrichtungen des Zweiten Weltkrieges. Damals wurde auch das Schweizerische Chemie-Syndikat, eine Zwangsvereinigung der Importeure, ins Leben gerufen.

So bereitwillig sich die schweizerische chemische Industrie und die SGCI zur Mitwirkung an der Lösung kriegswirtschaftlicher Aufgaben zur Verfügung stellten, so energisch drängten sie nach Kriegsende auf den Abbau kriegswirtschaftlicher Institutionen. Die Auflösung der Sektion Chemie und des Chemie-Syndikates bedeuteten aber nicht das Ende der SGCI-Tätigkeit auf diesem

Gebiet. Vielmehr übernahm die Gesellschaft im Rahmen der auf dem Bundesgesetz über die wirtschaftliche Kriegsvorsorge basierenden Schattenorganisation die Geschäftsstelle der Sektion Chemie und Pharmazetika des Kriegs-Industrie- und -Arbeits-Amtes (KIAA), welche sie seither betreut. Diese steht dem Delegierten für wirtschaftliche Kriegsvorsorge für Fragen der Pflichtlagerhaltung in der chemischen Industrie zur Verfügung und ist als Treuhänderstelle gleichzeitig mit der Kontrolle der Pflichtlager beauftragt.

Öffnung der SGCI gegenüber Europa und der Welt

Die SGCI war bis in die erste Zeit nach dem 2. Weltkrieg ein Dienstleistungsbetrieb der Chemie zur Behandlung spezifischer Fragen im Zusammenhang mit der schweizerischen Wirtschafts- und Handelspolitik. Erst 1948 – zu Beginn des Marshall-Planes und mit der Gründung der OECE (später OECD-Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung) – fanden die ersten Kontakte mit der Aussenwelt statt. Auf Anfrage des Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartementes hatte sich die SGCI bereiterklärt, die Vertretung im OECE-Chemiekomitee zu übernehmen. Bei solchen Treffen fanden die ersten Kontakte mit Chemie-Vertretern anderer Länder statt. In der Folge wurde immer mehr der Wunsch ausgesprochen, die Vertreter der Privatwirtschaft sollten sich von Zeit zu Zeit zu internen Aussprachen treffen, um die in der OECE zur Diskussion gelangenden Fragen vorgängig zu besprechen und wo möglich einen gemeinsamen Nenner zu finden. Bis 1959 trafen sich die Vertreter aus verschiedenen europäischen Staaten auf informelle Art, wobei von 1955 an von der Gründung einer Vereinigung der Chemieverbände auf europäischer Ebene die Rede war. Im Jahre 1959 war es dann soweit: Der europäische Chemieverband CEFIC (Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique) erblickte das Licht der Welt. Diese erste Gründung und internationale Tätigkeit war insofern von Bedeutung, als die SGCI auch die Führung des Sekretariates übernahm, eine Funktion, die sie bis 1972 innehatte. (Heute ist der europäische Chemieverband CEFIC in Brüssel beheimatet.)

Vielfältige Aufgaben

Seit 1945 verfügt die Gesellschaft über ein vollausgebautes Sekretariat in Zürich. Dass über lange Zeit hinweg ein Hauptakzent der Aktivitäten im handelspolitischen Bereich lag, ist angesichts der starken Exportorientierung der schweizerischen Industrie kaum verwunderlich. Daneben stand natürlich die im Vernehmlassungsverfahren mögliche Mitwirkung an der schweizerischen Gesetzgebung im Vordergrund.

Im Laufe der Jahre wurden der SGCI immer neue Aufgaben überbunden, und die Palette der von ihr behandelten Probleme wurde zusehends reichhaltiger. Branchenspezifische Belange wie z. B. Pharmafragen, Umweltschutz, Transport gefährlicher Güter erhielten immer grössere Bedeutung. In Anbetracht der starken Verflechtung mit dem Ausland war bei der Bearbeitung der Probleme immer auch der Blick über die Grenzen notwendig.

Besondere Bedeutung kommt aber auch der Mitarbeit in einer Vielzahl von eidgenössischen Gremien und nationalen Organisationen zu, in welchen die SGCI durch Persönlichkeiten aus Mitgliedfirmen oder durch Mitarbeiter des Sekretariates vertreten ist.

Zusammenarbeit auf internationaler Ebene

Zur bereits erwähnten, bis heute sehr intensiven Tätigkeit im CEFIC, kommt die aktive Mitgliedschaft der SGCI in einer

ganzen Reihe von weltweit operierenden oder europäischen Branchenvereinigungen hinzu. So ist die SGCI Mitglied von internationalen Organisationen, z. B. auf dem Gebiet der Pharmazetika, des Pflanzenschutzes, der Riech- und Aromastoffe, der Berufsbildung, usw. Alle diese Organisationen bedeuten für die SGCI eine sehr grosse Erweiterung ihres Aufgabenkreises, weil es mehr und mehr notwendig wurde, die Chemie-Interessen nicht nur auf nationaler Ebene oder über die eigenen Regierungsstellen zur Geltung zu bringen. Eine wirkungsvolle Mitarbeit auf europäischer und weltweiter Ebene war nur möglich und sinnvoll, wenn gleichzeitig versucht wurde, im eigenen Industriebereich eine möglichst breite, einheitliche Auffassung über einzelne Probleme zu erzielen und sich dafür gemeinsam einzusetzen.

Die Branche und der Verband heute

Gemessen an der Zahl des in der Schweizer Industrie beschäftigten Personals steht die chemische Industrie an zweiter Stelle. Ihr Produktionsvolumen und der Umfang ihrer Exporte stempeln sie jedoch zu einem bedeutenden Zweig der nationalen Volkswirtschaft.

Die SGCI deckt mit ihren rund 260 Mitgliedfirmen rund vier Fünftel der in diesem Bereiche tätigen Beschäftigten ab, gemessen am Produktionsvolumen sind es etwa rund neun Zehntel.

Weitere Informationen über die interne Organisation, die einzelnen Arbeitsbereiche und Fachgruppen innerhalb der SGCI sowie die Schwerpunkte der heutigen Tätigkeit erteilt die Broschüre «Der Dachverband der chemischen Industrie stellt sich vor». Sie kann gratis beim Informationsdienst der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, Postfach 328, 8035 Zürich, Tel. 01 363 10 30, bezogen werden (in deutsch, französisch und englisch).

Jubiläumszeitung der SGCI

Aus Anlass des 100jährigen Bestehens des Chemie-Dachverbandes, der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI), ist soeben eine 12seitige, mit Grafiken, Bildern und Karikaturen illustrierte Jubiläumszeitung erschienen.

Diese Jubiläumszeitung, die den Titel «Chemie» trägt, ist nicht in erster Linie dem Verband, sondern der chemischen Industrie in der Schweiz gewidmet. Diesem Konzept entsprechend wurden auch die inhaltlichen Schwerpunkte gesetzt:

- Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie während des vergangenen Jahrhunderts
- geographische und volkswirtschaftliche Bedeutung der Schweizer Chemie
- verschiedene Anwendungsgebiete der Chemie
- was ein Lehrling von der Chemie hält
- Interview mit einem Landwirt
- Umweltschutz/Kläranlage
- berufliche Möglichkeiten in der Chemie.

Interessenten können diese Jubiläumspublikation, die in deutscher, französischer und italienischer Sprache erhältlich ist, beim Informationsdienst der SGCI, Postfach 328, 8035 Zürich (Tel. 01 363 10 30) beziehen.

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») *J. J. Salzmann, Informationsstelle CSC*

Kurzfassung und Extrakte aus den Jahresberichten 1981 des Schweiz. Komitee für Chemie und seiner Mitgliedsgesellschaften

CSC

Präsident: Prof. A. S. Dreiding

Org. chem. Institut, Universität Zürich-Irchel

Internationale Beziehungen: Beteiligung von Prof. A. S. Dreiding am «Meeting of Chemical Society Presidents» in Belgrad am 10./11.9.81. Die Schweizer Delegation, die am 1./2.9. am IUPAC Council Meeting in Leuven teilnahm, bestand aus den Herren Prof. J. T. Clerc, Prof. A. S. Dreiding, Dr. A. Hartmann, Dr. P. Rhyner, Dr. J. Rutschmann und Prof. L. M. Venanzi. Die IUPAC-Generalversammlung wurde vom damaligen Schweizer Präsident Prof. H. Zollinger geleitet. Prof. H. Dutler vertrat das CSC an folgenden Anlässen: Sitzung des Exekutiv-Komitees der FECS am 19.3. in Zürich, Generalversammlung der FECS am 18./19.6. in Moskau und Sitzung des «Comitétee for EUCHEM Conferences» am 27.2. in Paris. Das CSC wirkte als Gastgeber für die Sitzungen des Exekutiv-Komitees und des Advisory Boards der FECS am 19./20.3. in Zürich. Schweizer Vertreter nahmen an folgenden Sitzungen von FECS Working Parties teil: Dr. J.-J. Salzmann an der WP on Professional Affairs am 13./14.4. in London und am 19./20.10. in Venedig; Dr. R. Battaglia und Dr. H. Kläui an der WP on Food Chemistry am 22./23.10. in Wien.

Koordinationsstätigkeit: Die Unterkommission (Prof. R. Sandrin) für Chemieunterricht an Mittelschulen hat ihre mehrjährige Arbeit im Rahmen der Kommission für Unterrichtsfragen (Prof. H. Dahn) abgeschlossen und einen Tätigkeitsbericht verfasst. Die Informationsstelle des CSC (Dr. J.-J. Salzmann) führte ihre statistische Erhebung über die Zahl der Chemie-Studenten an Schweizer Hochschulen weiter. Im Rahmen der ILMAC hat die Kommission für Öffentlichkeitsarbeit zwei Veranstaltungen organisiert.

Schweiz. Chemische Gesellschaft

Präsident: Prof. E. Heilbronner

Phys. Chem. Institut, Universität Basel

Wissenschaftliche Tätigkeit: Die Gesellschaft führte im Berichtsjahr zwei wissenschaftliche Veranstaltungen durch. Die Frühjahrsversammlung fand am 20.3.81 in Fribourg statt. Mit fünf Vorträgen wurde ein Symposium über «Ladungstransfer-Prozesse in Chemie und Biochemie» abgehalten. Die Herbstversammlung fand am 16.10.81 in Bern statt. In 5 Gruppen wurden 40 Kurzmitteilungen sowie 2 Referate der Werner-Preissträger 1981 vorgetragen. Für die am Freitagmittag durchgeführte Poster-Session standen 41 Posters zur Verfügung.

Publikationen: Die Gesellschaft hat die Herausgabe der Helvetica Chimica Acta weitergeführt. Im Band 64 wurden 292 Originalmitteilungen veröffentlicht.

Mitgliederbestand: 1573 (1.1.82).

Veranstaltungen 1982: Symposium über «Übergangsmetall-Komplexe als Reagenzien in der organischen Synthese», 26.3.82, Zentrum für Lehre und Forschung des Kantonsspitals Basel; Herbstversammlung, 15.10.82, Institut für Org. Chemie, Universität Bern.

Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie

Präsident: Dr. A. Hartmann

Hoffmann-La Roche, Basel

Die weltwirtschaftliche Entwicklung verlief im Jahre 1981 schlechter als vorgesehen: In den wichtigsten Abnehmerstaaten der Schweizer Chemie (USA/BRD) zeichnete sich eine echte Rezession ab. Die während eines Grossteils des Berichtsjahres vorherrschenden Währungsverhältnisse haben jedoch dazu geführt, dass sich diese negativen Impulse noch nicht wesentlich auf die Schweizer Wirtschaft abgefärbt haben. Erst im letzten Quartal des Jahres 1981 setzte eine konjunkturelle Abkühlung ein, die auf einen Tendenzumschwung hindeutete. Diesen Umstand gilt es auch bei der Beurteilung der Jahresabschlüsse der bedeutenden Chemieunternehmen zu berücksichtigen: die Geschäftsergebnisse 1981 wurden nämlich durch diese verschlechterte Tendenz noch nicht in vollem Masse negativ beeinflusst.

Da in keinem der für die Schweizer Chemie wichtigen Industriestaaten eine konjunkturelle Besserung erwartet werden kann, wird sich das Jahr 1982 als eher schwieriger erweisen. Dies um so mehr als ein bisheriger Wachstumsfaktor – das Welthandelswachstum – durch den zunehmenden Protektionismus, der sich vor allem in Form nicht-tarifarischer Handelshemmnisse bemerkbar macht, mehr und mehr eingeschränkt wird. Zudem hat im Jahre 1981 die Wirtschaftspolitik in wichtigen Industriestaaten eine neue Ausrichtung erhalten, deren Auswirkungen zur Zeit noch nicht abwägbare sind.

Weil Länder, welche bisher noch ein gewisses Wachstumspotential beinhalteten (Ostblockstaaten), in eine immer grössere Verschuldung geraten, verschärfte sich die Wettbewerbssituation auf den traditionellen Märkten weiter. Die Schweizer Chemie hat deshalb die Zusammenarbeit mit Ländern der 3. Welt weiter intensiviert.

Grosses Gewicht kam im Berichtsjahr wiederum den Fragen des Umweltschutzes zu. Die von der vorberatenden nationalrätlichen Kommission beschlossene Fassung des Umweltschutzgesetzes bedeutet eine Verschärfung der bisherigen Vorschläge. Auch auf internationaler Ebene setzte sich die SGCI bei den anstehenden Regelungen über Umweltfragen dafür ein, dass wirtschaftlich tragbare und vernünftige Lösungen gefunden werden können.

Im Inland stand die Frage der Bundesfinanzen erneut zur Diskussion, sowie unter anderem die Neuregelung der steuerbegünstigten Arbeitsbeschaffungsreserven der privaten Wirtschaft.

Die Diskussion um eine Verbesserung der behördlich festgelegten Pharmapreise wurde fortgeführt. Auf dem Gebiete des immateriellen Güterrechtes standen die Bemühungen um die Revision der Pariser Verbandsübereinkunft (PVUE) im Vordergrund.

Im weiteren beschäftigte sich die SGCI mit einer Reihe von Problemen der Gesamtchemie im Hinblick auf den Ausbau der wirtschaftlichen Zusammenarbeit und der Handelsbeziehungen. In zahlreichen bi- und multilateralen Kontakten konnten verschiedene dieser Fragen einer Lösung nähergebracht werden.

Der Geschäftsverlauf der schweizerischen Chemie wurde in der ersten Hälfte 1981 dank der Währungsverhältnisse durch gute

konsolidierte Umsatzergebnisse gekennzeichnet. Im 4. Quartal 1981 hat sich diese Situation jedoch deutlich geändert. Als einflussreiche Faktoren wirkten sich auch die schnelle Veränderung der Marktsituation und die positiven Folgen des nachlassenden Zinsdruckes auf die international operierenden Firmen aus. Die ungenügende Produktivitätsentwicklung in einzelnen Ländern bei gleichzeitig anhaltendem Lohndruck beeinflusste den Geschäftsgang der Schweizer Chemie negativ.

Der von der SGCI errechnete Umsatzindex der Chemie erreichte 1981 einen durchschnittlichen Indexstand von 137,5 Punkten (Basis: Durchschnitt 1975 = 100), was einer Zunahme von 10,6% gegenüber dem Vorjahreswert entspricht. Insgesamt kann die Umsatzentwicklung 1981 als erfreulich bezeichnet werden.

Der SGCI-Produktionsindex erhöhte sich auf einen durchschnittlichen Stand von 238,0 Punkten (Basis: 1965 = 100), was einer Erhöhung von 4,2% gegenüber dem Vorjahr gleichkommt.

Der Chemie-Aussenhandel war charakterisiert durch eine erfreuliche Zunahme der Exporte um + 12,4% auf 10632,4 Mio. Fr., bei einem gleichzeitigen Anstieg der Importe um 3,6% auf 6507,8 Mio. Fr. Damit hat sich der traditionelle Aktivsaldo im Chemie-Aussenhandel 1981 im Vergleich zum Vorjahr um 29,8% auf 4124,6 Mio. Fr. vergrößert.

Mitgliederbestand: 269 Firmen- und 422 Einzelmitglieder (je 31. 12. 81).

Veranstaltungen: Die Jubiläumsfeier zum 100jährigen Bestehen der SGCI und die Generalversammlung finden am 10./11. 6. 82 in Basel statt. Die Pressekonferenz der SGCI ist für den 9. 9. 82 in Zürich vorgesehen.

Schweiz. Chemiker-Verband

Präsident: Dr. M. Rutishauser, Feldbrunnen

Die Tätigkeiten des Schweiz. Chemiker-Verbandes im Jahre 1981 wurden bereits eingehend in der CHIMIA 36 (1982), 1, 50 beschrieben.

Mitgliederbestand: 1133 (1. 12. 81).

Veranstaltungen 1982: Die Wintertagung und Generalversammlung fand am 19. 2. 82 in Baden statt. Ein 2tägiges Weiterbildungsseminar «Technologie und Prozessführung» wird im Wintersemester 1982/83 durchgeführt.

Schweiz. Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie

Präsident: Dr. E. Bovay

Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene Liebefeld/Bern

Activités scientifiques: Dans le cadre de la partie scientifique de l'assemblée annuelle de la SGAAC, tenue les 18. et 19. 9. 81 à Berne, les membres ont pu entendre un exposé présenté par le Dr. R. Amadó, Institut für Lebensmittelwissenschaft der ETH, Zürich, sur le sujet «Heutiger Stand der enzymatischen Analyse von Lebensmitteln». D'autres exposés et communications ont été consacrés à des mises au point de techniques analytiques basées sur des mesures d'activités enzymatiques et à divers problèmes de techniques analytiques. – Le comité de coordination de la Société suisse de chimie analytique et appliquée et de la Société suisse d'analyse instrumentale et de microchimie a organisé, le 24. 9. 81, dans le cadre de l'assemblée annuelle de la Société helvétique des sciences naturelles, tenue à Davos, un symposium consacré au thème de la chromatographie en couches minces à haute performance. – Le 3. 4. 81 a eu lieu à Berne une journée publique organisée par l'Association suisse sur la nutrition en collaboration avec diverses autres sociétés scientifiques, dont la SGAAC, sur le sujet très actuel «Belastete Umwelt – Kontaminierte Nahrung – Gefährdete Gesundheit?»

Cinq membres de la SGAAC ont apporté des contributions sous forme d'exposés scientifiques.

Publications: Les exposés scientifiques susmentionnés sont publiés dans l'organe officiel de la Société, les «Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène» (Mittellungen aus dem Gebiet der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene). Les compte-rendus de la partie administrative de l'assemblée annuelle et les rapports des commissions dépendant de notre Société figurent également dans les 4 fascicules trimestriels de cette revue.

Relations internationales: Notre société étant représentée au sein des comités suisses de l'IUFoST et de l'IUPAC, elle participe aux activités de ces deux unions internationales dans les domaines de la chimie alimentaire et de la chimie analytique. La SGAAC a également délégué l'un de ses membres pour participer aux travaux du 4^e symposium européen d'Euroanalysis, organisé à Helsinki du 23 au 28 août 1981 par la Fédération européenne des sociétés de chimie (FECS).

Nombre de membres: 473 (31. 12. 81).

Manifestations 1982: Assemblée générale, le 17 et 18 septembre 1982 à Sion.

Schweiz. Gesellschaft für Biochemie

Präsident: Prof. P. Walter

Biochem. Institut, Universität Basel

Wissenschaftliche Tätigkeit: Die jährliche wissenschaftliche Tagung der Gesellschaft fand im Rahmen der 13. Jahresversammlung der Union Schweizerischer Gesellschaften für Experimentelle Biologie (USGEB) am 26./27. 3. 81 in Lausanne statt. In Strassburg wurde vom 21.–23. 9. 81 eine gemeinsame Tagung der biochemischen Gesellschaften von Frankreich, Deutschland und der Schweiz durchgeführt. Ein Drittel der Referenten stammte aus der Schweiz, und die Tagung wurde von ca. 700–800 Teilnehmern besucht. – Der Friedrich-Miescher-Preis, der von der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie alljährlich einem jungen schweizerischen oder in der Schweiz tätigen Forscher zuerkannt wird, wurde 1981 im Rahmen der Jahrestagung der USGEB in Lausanne an Herrn PD Jürg Stucki von Bern in Anerkennung seiner grundlegenden Arbeiten über die Anwendung der Prinzipien der irreversiblen Thermodynamik in der Biochemie verliehen. – Die seit 1978 auf Veranlassung der Gesellschaft an verschiedenen schweizerischen Hochschulzentren organisierten Friedrich-Miescher-Seminarvorträge durch den Preisträger wurden fortgeführt. Diese 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 Lausanne wurden in der Zeitschrift *Experientia* veröffentlicht.

Internationale Beziehungen: An der Sitzung des FEBS Councils in Edinburgh im Frühjahr 1981, die im Rahmen der 14. FEBS-Tagung abgehalten wurde, war die Schweiz durch ihren Sekretär, Prof. U. Brodbeck, vertreten.

Mitgliederbestand: 463 (31. 12. 81).

Veranstaltungen 1982: Die Generalversammlung findet am 2. 4. 82 in Interlaken im Rahmen der USGEB-Tagung statt.

Schweiz. Gesellschaft für Klinische Chemie

Präsident: Prof. D. Vonderschmitt

Med.-chem. Zentrallaboratorium, Universitätsspital Zürich

Wissenschaftliche Tätigkeit: Die Jahrestagung der Schweizerischen Gesellschaft für Klinische Chemie wurde am 15./16. 5. 81 zusammen mit der Société Française de Biochimie Clinique und dem Schweizerischen Fachverband für das medizinisch-technische Laborpersonal abgehalten. Die Tagung war ausschliesslich dem Thema der Medikamentenbestimmung gewidmet. – Die Fachgruppen der Gesellschaft haben im Berichtsjahr weitere

Empfehlungen für die Bestimmung von Enzymaktivitäten erarbeitet. Diese Tätigkeit, welche zum Teil beträchtlichen experimentellen Aufwand erfordert, wird weitergeführt. Die Arbeitsgruppen koordinieren ihre Aktivitäten mit ausländischen Gesellschaften und anderen schweizerischen Fachgesellschaften.

Publikationen: Neben den Zeitschriften «Clinica Chimica Acta» und »Clinical Chemistry and Clinical Biochemistry» sind auch die «Annales de Biologie Clinique» zum offiziellen Organ unserer Gesellschaft erklärt worden mit entsprechender Vertretung im «editorial board». – Das gesellschaftsinterne Bulletin hat neben den regulären Heften ein Spezialheft mit Methodenempfehlungen herausgegeben (Bulletin der Schweizerischen Gesellschaft für Klinische Chemie, 22 [1–4], Suppl. zu 22 [1]).

Internationale Beziehungen: Die Gesellschaft ist in den Expert Panels und im Scientific committee (Chairman) der International Federation of Clinical Chemistry (IFCC) und im Vorstand der Clinical Chemistry Division der IUPAC vertreten und nimmt regelmässig an den Arbeiten der Standardisierungskommission der europäischen Länder, welche kürzlich stark erweitert wurde, teil. Sie ist ebenfalls Mitgliedgesellschaft des European Committee for Clinical Laboratory Standards (ECCLS).

Bemühungen im Bereich von Ausbildung, Koordination und Information: Die Arbeitsgruppe Ausbildung der Fachkommission bemüht sich um eine Optimierung der Ausbildungspläne und Ausbildungsplätze. Die Gesellschaft hat im Berichtsjahr erstmals ein Examen zur Erlangung des Diploms für Klinische Chemie durchgeführt. Es wurde 1981 an 5 klinische Chemiker ausgestellt.

Mitgliederbestand: 558 (31. 12. 81).

Veranstaltungen 1982: Die Generalversammlung fand am 15. 5. 82 in Lugano statt.

Schweiz. Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie

Präsident: Prof. J. T. Clerc, Pharmazeut. Institut, Universität Bern

Wissenschaftliche Tätigkeit: Im Berichtsjahr hat die Gesellschaft zwei Tagungen durchgeführt. Die Frühjahrsversammlung mit Geschäftssitzung fand am 13. 5. 81 in Zürich statt. Am Nachmittag hatte die Firma Dr. W. Ingold AG zu einer Besichtigung ihres Betriebs in Urdorf eingeladen. Die Herbstversammlung fand im Rahmen des Herbsttreffens der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft am 24. 9. 81 in Davos statt. Die gemeinsam mit der Schweiz. Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie organisierte Tagung war dem Thema der Hochleistungs-Dünnschicht-Chromatographie gewidmet.

Die Schweiz. Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie war u. a. an folgenden Anlässen durch einen Delegierten des Vorstandes vertreten: – Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie am 18./19. 9. 81. in Bern. – Jahresversammlung des Schweiz. Chemiker-Verbandes am 27. 2. 81 in Zofingen. – Senatssitzung der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft am 9. 5. 81 in Bern. – Ferner war die Gesellschaft im Patronat der ILMAC vertreten.

Die Zusammenarbeit mit der Schweiz. Ges. für Analytische und Angewandte Chemie erfolgt über das gemeinsame Koordinationskomitee.

Mitgliederbestand: 185 (31. 12. 81).

Veranstaltungen 1982: Frühjahrsversammlung am 13./14. 5. 82 in Wädenswil.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Protokoll der 63. Generalversammlung *

Freitag, den 19. Februar 1982, 12.15 Uhr
im Forschungszentrum Brown Boveri in Dättwil.

Anwesend (laut Präsenzliste): 82 Mitglieder.

Entschuldigt: die Herren Dr. B. Böhlen, Dr. W. Fisch und 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 63. Generalversammlung termingemäss erfolgt ist und dass keine Abänderungsanträge zur Traktandenliste eingegangen sind; nach deren stillschweigender Genehmigung wird zur Abwicklung folgender *Traktanden* geschritten:

1. Das Protokoll der 62. Generalversammlung vom 27. Februar 1981 (siehe *Chimia* 35 [1981], Aprilheft) wird ohne Gegenstimme genehmigt.
2. Der Tätigkeitsbericht von Präsident Dr. Max Rutishauser für das Jahr 1981 (siehe *Chimia* 36 [1982] Januarheft) wird einstimmig genehmigt. Anschliessend wird das Andenken an die im Berichtsjahr verstorbenen, im Präsidialbericht namentlich erwähnten Mitglieder in der üblichen Weise geehrt.

* In Ergänzung zum Bericht über die Generalversammlung (*Chimia* 36, 174 (1982)) veröffentlichen wir hiermit, im Hinblick auf die statutarischen Geschäfte, das vom Sekretär des SchV verfasste Protokoll. Der Text wird den Mitgliedern des SchV anlässlich der nächsten GV 1983 zur Genehmigung vorgeschlagen werden.

3. Rechnungsablage: Die von Quästor W. Burri, Ing. Chem., vorgelegte Jahresrechnung 1981 wird an die anwesenden Mitglieder verteilt und darauf hingewiesen, dass sie unter den Einnahmen bereits eine erste Zahlung der Schweizer Mustermesse aus der Gewinnbeteiligung des Verbandes am Ertrag der ILMAC 1981 enthält. Nach Erstattung des Berichtes der Rechnungsrevisoren (Dr. H. Zwicky und Ch. Gut, dipl. Chem. HTL) durch Dr. H. Zwicky wird die Jahresrechnung 1981 einstimmig genehmigt und dem Quästor sowie dem Vorstand Décharge erteilt.

4. Budget und Jahresbeitrag 1982: Zu dem mit der Jahresrechnung 1981 an die anwesenden Mitglieder verteilten Budget 1982 weist der Vorsitzende darauf hin, dass es auf der Einnahmenseite mit der Beibehaltung der letztjährigen Beitrags-Skala rechnet. Die für 1982 budgetierten Ausgaben sind für Drucksachen etwas höher veranschlagt im Hinblick darauf, dass wegen der vorgeschlagenen Statuten-Revision eine neue Auflage der Statuten gedruckt werden muss und ausserdem der Druck eines neuen Mitgliederverzeichnisses vorgesehen ist. Hierauf wird das vorgelegte Budget für 1982 einstimmig genehmigt und es werden die Mitgliederbeiträge für das Jahr 1982 unverändert 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. Wahl eines neuen Verbandspräsidenten: Der Vorsitzende

erklärt, dass er in ca. 2 Monaten seinen 70. Geburtstag begehen kann und dass er dies zum Anlass für seinen Rücktritt als Präsident und Vorstandsmitglied des Verbandes nimmt. Rückblickend kann er dies mit gutem Gewissen tun, nachdem er seine Ziele im Wesentlichen erreicht hat, darunter eine Verjüngung des Vorstandes. Als neuen Präsidenten schlägt der Vorstand Dr. *Paul Rhyner* (Binningen) vor, welcher im Jahre 1924 in Elm geboren wurde, im Jahre 1951 an der Universität Fribourg doktortiert hat, 1964–1974 Leiter der Forschung Farbstoffe und Chemikalien war und seit 1974 als Leiter der zentralen Forschung in der Firma Ciba-Geigy AG, Basel, tätig ist. Dr. Paul Rhyner gehört dem Schweizerischen Chemiker-Verband seit dem Jahre 1960 als Mitglied an, ist seit 3 Jahren auch Mitglied des Vorstandes und gehört auch dem Organisationskomitee der ILMAC an. Hierauf wird Dr. *Paul Rhyner* in offener Abstimmung mit grossem Applaus zum neuen Präsidenten des Verbandes gewählt, worauf er der Versammlung für das ihm entgegengebrachte Vertrauen seinen Dank ausspricht.

6. Kleine Statutenrevision: An die anwesenden Mitglieder wird ein Vorschlag des Vorstandes für eine Teilrevision der geltenden Statuten verteilt, welcher als Neuerung vorsieht, dass der Verband künftig zwei Vizepräsidenten (statt bisher einen solchen) haben soll. Zu diesem Entwurf wird nach Eröffnung der Diskussion lediglich von Dr. *Saboz* ein formeller Abänderungsvorschlag gemacht und von der Versammlung zusammen mit den übrigen vom Vorstand vorgeschlagenen Änderungen einstimmig angenommen. Gemäß dieser Revision haben nun die nachfolgend zitierten Artikel der Verbandsstatuten folgenden *neuen Wortlaut*:

Art. 7 Abs. 1:

Der Vorstand, der mehrheitlich aus Chemikern gebildet sein soll, besteht aus:

- a) dem Präsidenten
- b) zwei Vizepräsidenten
- c) ... (ff. unverändert)

Art. 7 Abs. 3:

Bei Abwesenheit des Präsidenten vertritt ihn ein Vizepräsident.

7. Ausblick auf Tätigkeit 1982/83: PD Dr. H. Pfander, Vorsitzender der Wissenschaftlichen Kommission des Verbandes gibt bekannt, dass folgende Veranstaltungen geplant sind:

Wintersemester 1982/83:	ein technischer Fortbildungskurs
5./6. Mai 1983:	3. Symposium «Modern Synthetic Methods»
1984:	ein Makromolekulares Symposium
1985:	ein Farbensymposium.

8. Ehrungen: Der Vorsitzende erinnert daran, dass der Verband zur Zeit zwei Ehrenmitglieder besitzt, nämlich die Herren Prof. Dr. *E. Cherbuliez* und Dr. *H. Hauswirth* (ehemals Direktor der Schweizer Mustermesse). Heute sind wir in der glücklichen Lage, als neues Ehrenmitglied Herrn Prof. Dr. *H. Batzer* (Basel) vorzuschlagen, welcher sich mit der Organisation von fünf Makromolekularen Symposien des Verbandes grosse Verdienste erworben hat, welche seine Ernennung zum Ehrenmitglied des Schweizerischen Chemiker-Verbandes rechtfertigen. Dieser Vorschlag wird mit grossem Applaus angenommen, worauf der Vorsitzende Prof. Dr. *H. Batzer* die Ehrenurkunde überreicht. Prof. Dr. *H. Batzer* bedankt sich für diese Ehrung herzlich und äussert die Ansicht, dass die erwähnte Veranstaltung auch in der Zukunft weiter geführt werden kann.

Hierauf ergreift als neugewählter Präsident Dr. *P. Rhyner* das Wort, um die grossen Verdienste des abtretenden Präsidenten Dr. *M. Rutishauser* zu würdigen, welcher dem Vorstand des Verbandes während 26 Jahren angehört und den Verband seit dem Jahre 1974 als Präsident geleitet hat. Der Vorschlag, Herrn Dr. *Max Rutishauser* zum neuen Ehrenpräsidenten des Verbandes zu ernennen, wurde mit Akklamation von der Versamm-

lung einstimmig angenommen. Die dem Geehrten anschliessend überreichte Ehrenurkunde lautet:

«Der Schweizerische Chemiker-Verband ernennt zu seinem Ehrenpräsidenten Herrn Dr. Max Rutishauser in dankbarer Würdigung seines zielbewussten und richtungweisenden Einsatzes als Präsident des Verbandes in den Jahren 1974 bis 1982.»

9. Verleihung des Preises 1981 des Schweizerischen Chemiker-Verbandes und Verleihung der Dr. Max Lüthi-Preise:

9.1. Der Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes fiel diesmal an Dr. *Otto Haas* vom Anorganisch-chemischen Institut der Universität Fribourg in Anerkennung seiner Arbeiten über Photoelektroden, welcher der Versammlung durch den Vorsitzenden der Expertenkommission, Prof. Dr. *Dieter Seebach* (ETH-Zürich) vorgestellt wurde.

9.2. Die zur Erinnerung an den im Jahre 1979 verstorbenen, ersten Ehrenpräsidenten des Verbandes geschaffenen «Dr. Max-Lüthi-Preise» wurden erstmals an zwei junge diplomierte Chemiker HTL verliehen, welche durch den neuen Verbandspräsidenten, Dr. *Paul Rhyner*, vorgestellt wurden, nämlich an *Jean-Claude Scherz* (La Tour-de-Peilz) für seine Diplomarbeit über «Etudes de la séparation d'anions par chromatographie liquide à haute pression» und an *Jürg Zimmermann* (Adelboden) für seine Diplomarbeit über «Herstellung von Anionen hoher Nucleophilie mit speziellen Reaktionen mit Fluorid».

9.3. Die vorerwähnten Preisträger bedanken sich für die ihnen verliehenen Preise.

10. Umfrage und Verschiedenes: Das Wort wird nicht verlangt. Um 13.25 Uhr kann der Vorsitzende die Generalversammlung als geschlossen erklären und verbindet damit den Dank an verschiedene Mitarbeiter, welche an der Vorbereitung der Wintertagung 1982 des Verbandes mitgearbeitet haben.

Der Protokollführer: *E. A. Dünkelberg*

Chronik

Professor Henri C. Isliker, Lausanne, ist 60jährig geworden



Am 7. April dieses Jahres ist Professor Isliker, Direktor des Institutes für Biochemie an der Universität Lausanne, 60jährig geworden.* In Biel aufgewachsen, hat er in Bern Chemie studiert und mit einer der damals seltenen Dissertationen auf dem Gebiete der Biochemie im Jahre 1946 doktortiert. Es folgten zwei Jahre als Assistent am Pharmakologischen Institut in Bern bei Prof. *Walter Wilbrandt* und dann, ab 1950, ein fast fünfjähriger Aufenthalt, zuerst als Research Fel-

low, dann als Research Associate, am Department of Biophysical Chemistry an der Harvard Medical School in Boston, das damals unter der Leitung von *Edwin J. Cohn* das eigentliche Mekka der Proteinchemiker war. In die Schweiz zurückgekehrt, wirkte Henri Isliker ab 1955 als Oberassistent am Medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern, wo er sich 1957 mit

* Die Redaktion der *Chimia* entschuldigt sich für die Verspätung dieser Meldung, die durch einen Druckfehler beim Geburtsdatum im Jahrbuch der Schweizerischen Hochschulen bedingt ist.

einer Arbeit über Properdin, das Gegenstand seiner intensiven Forschungsaktivität war, habilitierte. Nach einer Übergangsphase als Teilzeit-Dozent für Biochemie in Neuenburg, wurde Isliker 1959 als erster Direktor des neu errichteten Institutes für Biochemie nach Lausanne berufen. In unermüdlicher Arbeit hat er dieses Institut aus bescheidenen Anfängen zum heutigen bedeutenden Zentrum werden lassen. Zusätzlich zu diesen Pflichten hat Isliker ab 1964 die Direktion des aus dem Centre Anticancéreux Romand hervorgegangenen Institut Suisse de Recherches expérimentales sur le Cancer übernommen. Fürwahr, eine gewaltige Aufgabe, wenn man weiss, dass sich das ISREC in diesen Jahren zu einem weltweit bekannten Forschungsinstitut mit einem Mitarbeiterstab von über 150 Personen entwickelt hat. Im Jahre 1976 konnten nach einer langen Planungsphase das ISREC sowie das biochemische Institut in grosszügig dimensionierte neue Gebäude in Epalinges ob Lausanne umziehen. Anfangs 1978 hat Isliker die Direktion des ISREC abgetreten und konzentriert sich seither wieder ganz auf die Leitung des Biochemischen Institutes und auf seine Forschungstätigkeit, die nach wie vor dem faszinierenden Mechanismus der Aktivierung des Komplementssystems und der Charakterisierung der Komponenten dieses Systems gewidmet ist.

Seit 1974 stellt Henri Isliker seine Arbeitskraft auch dem Schweizerischen Nationalfonds, in dem er als Mitglied des Forschungsrates tätig ist, zur Verfügung und schliesslich wirkt er – als einziges europäisches Mitglied – im Scientific Advisory Committee des Ludwig Institutes, einer weltweit tätigen Organisation auf dem Gebiete der Krebsforschung.

Es kann wohl füglich gesagt werden, dass Henri Islikers Wirken der letzten Jahrzehnte die wissenschaftliche Landschaft unseres Landes, besonders auf dem Gebiete der Krebsforschung entscheidend beeinflusst hat und den Glückwünschen zum 60. Geburtstag muss sich der Dank für eine ausserordentlich eindruckliche Leistung im Dienste der bio-medizinischen Forschung anschliessen.

E. F. L.

Ehrungen

Max Kunz-Preis und Conrad-Preis

Der Schweizerische Verein der Chemiker-Coloristen (SVCC), in dem die Textilchemiker der Schweiz zusammengeschlossen sind, führte kürzlich im Rahmen eines internationalen Symposiums seine Generalversammlung durch. Dabei erhielt Dr. *Markus Gisler*, Forschungsassistent am Technisch-Chemischen Laboratorium der ETH Zürich den *Max Kunz-Preis* für seine Entdeckung und wissenschaftliche Bearbeitung einer neuen Methode zur Einführung von Sulfosäuregruppen in Zwischenprodukten der Farbstoffherstellung mit Hilfe der Phasentransferkatalyse. Mit diesem Preis wird das Andenken an Dr. ing. chem. ETH, Dr. h. c. *Max Kunz* (1876–1960), einem der bedeutendsten Pioniere der Farbstoffchemie, Leiter des Hauptlaboratoriums der Badischen Anilin- und Sodafabrik, schweizerischer Honorarkonsul in Ludwigshafen am Rhein bis 1939 und Organisator des chemischen Sektors der schweizerischen Wirtschaft, während des Zweiten Weltkrieges geehrt.

Bei der gleichen Gelegenheit erhielt Prof. Dr. ing. Dr. h. c. *Helmut Zahn*, Leiter des Deutschen Wollforschungsinstitutes an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule in Aachen den *Conrad-Preis*, die höchste in der Schweiz verliehene Ehrung auf dem Gebiet der Textilchemie und -technologie. Damit wurden Zahns Verdienste um die Aufklärung der chemischen Konstitution und Eigenschaften der Wolle sowie seine für die Wollchemie wesentlichen Erkenntnisse ausgezeichnet, die durch die unter seiner Leitung erstmals gelungene Synthese des mit Wolle verwandten Hormons Insulin möglich waren. Der Conrad-Preis wurde ihm von seinem Stifter, Gio-

vanni Conrad, dipl. ing. chem. ETH, überreicht, der, wie Max Kunz ein Bündner und Auslandschweizer, einen sehr erfolgreichen Textilveredlungsbetrieb in Italien aufgebaut hat.

Friedrich Miescher-Preis 1982

Im Rahmen der Jahrestagung der USGEB (Union der Schweizerischen Gesellschaften für Experimentelle Biologie) wurde der Friedrich Miescher-Preis an Prof. *Jeffrey H. Miller* verliehen. Der amerikanische Wissenschaftler ist seit zehn Jahren am Institut für Molekularbiologie der Universität Genf tätig und hat mit seiner Arbeit einen zukunftsweisenden Beitrag zum Verständnis der molekularen Genetik und der Mutagenese geleistet.

Der Preis wurde 1969 zur Erinnerung an Friedrich Miescher, der 1869 die Nukleinsäuren entdeckt hatte, vom Friedrich-Miescher-Institut Basel gestiftet.

Preis «Biochemische Analytik 1982»

Die Deutsche Gesellschaft für Klinische Chemie hat den von der Firma Boehringer Mannheim GmbH gestifteten Preis für Biochemische Analytik den beiden Immun-Chemikern Dr. *Cesar Milstein*, MRC Laboratory of Molecular Biology, Cambridge (GB) und Dr. *Georges J. F. Köhler*, Institut für Immunologie, Basel, verliehen.

Die Ehrungen der beiden Preisträger erfolgte in Würdigung ihrer Arbeiten über Entstehung und Gewinnung monoklonaler Antikörper. Bei der von den Preisträgern entwickelten neuen Methode zur Gewinnung von Antikörpern werden Antikörper produzierende Lymphzellen – jeder einzelne Antikörper wird von verschiedenen Lymphzellen gebildet – mit Krebszellen in der Zellkultur vereinigt. Die hierbei entstehenden Hybridzellen behalten die Fähigkeit der Lymphzellen, Antikörper zu produzieren, und der Krebszellen, unbegrenzt zu wachsen, bei. Durch einen Reinigungsschritt (Klonierung) werden dann reine Zelllinien entwickelt, die reine Antikörper bilden. Die Produktion monoklonaler Antikörper ist eine Biotechnologie mit grosser Zukunft. Mit Hilfe dieser neuen Technik eröffnen sich neue Wege, Naturprodukte zu reinigen, beispielsweise durch die Bildung eines monoklonalen Antikörpers gegen Interferon und seinen Einsatz in der industriellen Produktion von Interferon.

Die Produktion monoklonaler Antikörper à la carte in unbegrenzten Mengen ist heute in der klinischen Medizin, in der Industrie und in der wissenschaftlichen Entwicklung eine Biotechnologie mit grosser Zukunft. Eine grosse Anzahl von hybriden Myelomzellen wurde inzwischen entwickelt, die Antikörper gegen eine Vielzahl von Substanzen, einschliesslich Blutgruppen-Substanzen, Viren, Krebszellen, Bakterien, Parasiten, Interferon, Hormonen usw. für die verschiedensten Zwecke produzieren.

Hochschulnachrichten

Universität Basel

Zu Privatdozenten wurden ernannt:

Dr. *Hans-Peter Huber*, für Chemie

Dr. *Ulrich Quast*, für Biophysikalische Chemie

Université de Genève

Dr. *Michel Geoffroy* wurde zum ordentlichen Professor für physikalische Chemie befördert.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Prof. Dr. *Robert Schwyzer*, Professor für Molekularbiologie, ist zum Mitglied des Fachbeirates des Max-Planck-Institutes für Biochemie in Martinsried gewählt worden.

Dr. *Hans Sticher*, geb. 1934, wurde zum ordentlichen Professor für Bodenchemie befördert.

Veranstaltungen

Inland

Berner Chemische Gesellschaft. 30. Juni 1982: Dr. U. Müller (Kant. Lebensmittellaboratorium, Bern), Der Kantonschemiker im Spannungsfeld von Wirtschaft, Wissenschaft, Gesetz und Konsument. (Um 16.30 Uhr im Hörsaal 16, Erdgeschoss Nordblock, der chemischen Institute, Freiestrasse 3, Bern.)

Biochemische Vereinigung Bern. 25. Juni 1982: Dr. B. Verdon (Med.-Chem. Institut der Universität Bern), Die Entwicklung eines Immunassays für Galactosyltransferase. – 17. Juni 1982: Dr. D. Hoessle (Dept. of Pathology, University of Geneva), Organization of the T-lymphocyte plasma membrane. (Jeweils um 16.30 Uhr im Hörsaal des med.-chem. Institutes, Bühlerstrasse 28, Bern.)

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 30. Juni 1982: Prof. Dr. G. Casnati (Università degli Studi di Parma, Italia), Interactions faibles dans l'organisation des systèmes réactifs: une nouvelle approche vers des réactions à haute sélectivité dans le domaine de la chimie des composés phénoliques. (Um 17.15 Uhr im Auditoire C, Collège propédeutique, Université Lausanne-Dorigny.)

Chemische Gesellschaft Zürich. 23. Juni 1982: Prof. Dr. M. Julia (Laboratoire de Chimie, Ecole Normale Supérieure, Paris), Problems and Progress in Biomimetic Terpene Synthesis. – 30. Juni 1982: Prof. Dr. E. Haslam (Department of Chemistry, University of Sheffield), Plant Polyphenols and their Association with Proteins. – 14. Juli 1982: Dr. I. B. Tkatchenko (Institut de Recherches sur la Catalyse, CNRS, Villeurbanne, France), Cationic Transition Metal Complexes as Homogeneous Catalysts for C-C-Bond Formation. (Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal 15-G-19 der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, Zürich.)

Kolloquium für Photographie und Bildverarbeitung ETH Zürich. 8. Juli 1982: Verleihung des John Eggert-Preises an Dr. M. J. McDonnell (Department of Scientific and Industrial Research, Lower Hutt, New Zealand) mit Vortrag des Preisträgers über ein Thema aus der Digitalen Bildverarbeitung. (Um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C2, Clausiusstrasse 26, Zürich.)

Nachdiplomstudium Energie an der Ingenieurschule beider Basel

Mit der Einführung eines Nachdiplomstudiums ab Herbst 1982 erweitert die Ingenieurschule beider Basel ihr Bildungsangebot in den folgenden Bereichen:

- Energienutzungstechnik
- Energiespartechnik
- Energiebewusstes Bauen
- Wärmetechnische Gebäudesanierung
- Energie im Betrieb

Das Ziel des zweisemestrigen Vollstudiums besteht einerseits in der berufsspezifischen vertieften Ausbildung von Ingenieuren und Architekten für die Bearbeitung von Energieoptimierungsaufgaben und andererseits in der Erweiterung von Kenntnissen aus berufsfremden Gebieten der aktuellen Energietechnik.

Kursdauer: 8. November 1982 bis 21. Oktober 1983.

Auskunft: Ingenieurschule beider Basel, Gründenstrasse 40, 4132 Muttenz, Tel. 061/61 42 42.

Ausland

Atomic Spectroscopy

July 27–30. 14th Conference of the European Group for Atomic Spectroscopy. Liège, Belgium (Mr. N. Grevesse, BFS-Group, University of Liège, Sart Tilman B 15, B-4000, Liège, Belgium).

Thermal Analysis

August 22–28. 7th International Conference on Thermal Analysis. Kingston, Ontario, Canada (Chairman, Organizing Committee, seventh ICTA, Dunlop Research Centre, Sheridan Park Research Community, Mississauga, Ontario, Canada L5K 1Z8).

Buchbesprechungen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. U – Uranium. Supplement Volume A4: Behavior of Uranium Fuels in Nuclear Reactors. Reprocessing of Spent Nuclear Fuels. By K.-C. Buschbeck, C. Keller. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 998,-.

Der Band A 4 über Uran darf wohl als Handbuch für Reaktoringenieure und Kernbrennstoffexperten bezeichnet werden. Im ersten Teil – Verhalten von Uranbrennstoffen in Reaktoren – werden die bis 1979 bekannten Daten über das Verhalten von Uran-Oxiden, -Nitriden und -Carbiden in Kernreaktoren zusammengestellt. Die wichtigen Kapitel sind mit folgenden Stichworten erfasst: «Effects of fission fragments in the crystal lattice», «Mechanical and thermal behavior», «Fission products and their release», «Radiation induced dimensional changes», «Restructuring», «Changes in stoichiometry», «Interaction with the cladding», «Behavior in defective fuel rods». Der zweite Teil (Seiten 258–357) behandelt die Wiederaufbereitung von Kernbrennstoff, ohne U-Pu-Brennstoffe, die in einem

angekündigten Band über Transurane diskutiert werden sollen. Für ^{235}U - und $^{232}\text{Th}/^{233}\text{U}$ -Brennstoffe werden die wesentlichen Stufen des Wiederaufbereitungsprozesses (Auflösung, Lösungsmittelextraktion, Pyrochemische Prozesse, usw.) kurz und prägnant beschrieben. A. Ludi

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. F – Fluorine. Supplement Volume 3: Compounds with Hydrogen. By D. Koschel. 1982. 34 ills. XV + 345 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 1015,-.

Seit dem Erscheinen des Ergänzungsbandes «Fluor» 1979 war die Forschung auf diesem Gebiet derart produktiv, dass das Gmelin-Institut der Entwicklung mit einem neuen, den F-H-Verbindungen gewidmeten Band Rechnung trug. In übersichtlicher Weise werden zunächst die Angaben über Herstellung,

einschliesslich industrieller Produktion von HF zusammengestellt. Nach Hinweisen über die Verwendung folgt ein Abschnitt über Toxizität und Schutzmassnahmen. Die eindrucksvolle Dokumentation über die physikalischen Eigenschaften von HF in den verschiedenen Aggregatzuständen beansprucht rund 100 Seiten, wobei auch die Ergebnisse der verschiedenen quantenmechanischen Rechnungen aufgeführt werden. Recht ausführlich werden die chemischen HF- und DF-Laser besprochen. Das Kapitel über chemische Eigenschaften von HF bringt eine umfangreiche Zusammenstellung über sein Verhalten als Lösungsmittel. Die anschliessende Dokumentation über physikalische und chemische Eigenschaften der wässrigen HF-Lösung umfasst rund 60 Seiten. Der Band schliesst mit der Besprechung der verschiedenen Molekülen und von drei- und höheratomigen HF-Spezies.

A. Ludi

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie

Band 20: Radionuklide bis Schutzgase. 4. Aufl. herausgeg. von E. Bartholomé u. a. 1981. XIV + 706 Seiten, 391 Abb. und 212 Tabellen. Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach/Florida/Basel. Preis DM 525,-.

Nachdem der neue «Ullmann» nun schon bis zum Band 20 erschienen ist, sind die Tage der alten (3.) Auflage gezählt, und man kommt in Versuchung, diese möglichst rasch abzustossen. Andererseits ist dem Rezensenten gerade bei der Lektüre des vorliegenden Bandes wieder aufgefallen, wie häufig darin die 3. Auflage zitiert wird, speziell wenn es sich um ältere Verfahren handelt. So lange der chronische Platzmangel in der Bibliothek noch erträglich bleibt, sollte man darum den Antiquar nicht bestellen. Übrigens befinden sich die einzelnen Bände des erwähnten «ausgedienten» Ullmann vielerorts in ganz unterschiedlichem Zustand: vom stark abgegriffenen bis zum fast neuwertigen Exemplar stehen sie wie zusammengewürfelt im Regal. Band 20 der neuen 4. Auflage dürfte bezüglich Inhalt und Qualität ein Kandidat für eher hohen Verschleiss sein. Ein Blick ins Inhaltsverzeichnis mag das bezeugen:

Radionuklide (90 S.), Raketentreibstoffe (22 S.), Reaktivfarbstoffe (11 S.), Reduktion (21 S.), Reinigungsmittel (10 S.), Reproduktionstechnik (22 S.), Reprographie (10 S.), Resorcin (3 S.), Rhenium und -Verbindungen (5 S.), Riech- und Aromastoffe (89 S.), Rodentizide (6 S.), Rubidium und -Verbindungen (3 S.), Salicylsäure (5 S.), Salpetersäure (58 S.), Salzsäure (12 S.), Saponine (10 S.), Sauerstoff und Ozon (25 S.), Schaumbekämpfung (4 S.), Schaumstoffe (18 S.), Schlafmittel (Hypnotika) (16 S.), Schleifen und Schleifmittel (7 S.), Schmierstoffe und verwandte Produkte (215 S.), Schokolade (16 S.), Schuhpflegemittel (8 S.), Schutzgase (9 S.).

Wie man aus dieser Zusammenstellung sieht, liegt der Schwerpunkt eindeutig bei den Schmierstoffen. Verglichen mit der vorhergehenden Auflage ist hier ein Zuwachs von 76 Seiten, d. h. 55% festzustellen, während zum Beispiel der Abschnitt «Salzsäure» um 30% schrumpfen musste. Die Erzeugung der letzteren hat sich aber infolge der vielen Chlorierungsprozesse und der vermehrten Beachtung des Umweltschutzes ebenfalls stark gewandelt. Seitenanzahlen sind nicht immer ein Gradmesser der Aktualität! Beim ebenfalls veränderten Abschnitt «Schutzgase» mag aber doch die Aktualität entscheidend mitgespielt haben: Da die Verbraucherbetriebe heute praktisch alle Gase fertig beziehen und kaum mehr eigene Generatoren betreiben, konnte sich die Abhandlung auf wichtige Anwendungen beschränken. Der Band enthält noch viele ähnliche Beispiele, wo deutlich wird, wie Umweltschutz und Energieverknappung tiefgreifende Wandlungen zur Folge hatten.

Dank relativ ausführlicher Darstellung mehrerer Grenzgebiete der technischen Chemie (z. B. Radionuklide, Reproduktionstechnik/Reprographie, Schmierstoffe) werden wohl auch Fachleute nichtchemischer Richtung gern zu diesem Band greifen, der sich, wie gewohnt, in hervorragender drucktechnischer

Ausstattung präsentiert. Die Literatur wurde durchwegs bis 1979/80 erfasst, vereinzelte Zitate stammen von 1981.

M. Brönnimann

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie

Band 6: Umweltschutz und Arbeitssicherheit. Von Prof. Dr. E. Weise. 1981. XVI, 830 Seiten, 318 Abb. und 148 Tab. Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach/Florida/Basel. Preis DM 640,- (Einzelpreis).

Der vorliegende Band 6 der 4. Auflage von Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie befasst sich mit dem immer wichtiger werdenden Gebiet der Sicherheit. Dabei wird der Begriff Sicherheit sowohl für die Umwelt im Sinne von Umweltschutz, wie auch im Sinne von Arbeitssicherheit innerhalb der Grenzen eines Betriebs verstanden. Auf den ersten 223 Seiten des Buches werden grundlegende Begriffe aus dem Gebiet der Sicherheit sehr umfassend in allgemein verständlicher Form, quasi lehrbuchähnlich abgehandelt: so findet man ausgezeichnete Einführungen in die Lehre der Ökologie, der Erkennung der Umweltgefährlichkeit von Stoffen und besonders auch der Toxikologie. Für den Chemiker besonders instruktiv dürfte das Kapitel über umweltfreundliche Produktionsverfahren mit seinen vielen Beispielen sein. Die folgenden Teile des Bandes befassen sich mit den Themenkreisen Luftreinhaltung, Abwasser, Boden, Abfall und Lärmschutz. Dabei werden in den einzelnen Unterabschnitten jeweils über gesetzliche Regelungen – vor allem solche aus der BRD –, über Probleme der Analytik und der Messung sowie über technologische Problemlösungen in ausgewogenem Verhältnis berichtet. Die letzten ca. 100 Seiten des Werkes behandeln dann die eigentliche Sicherheitstechnik. Dabei wird nebst den technischen Gesetzen und Regelwerken und deren Erfüllung auch auf die Gefährlichkeit chemischer Arbeitsstoffe und die Sicherheitsfragen bei der Planung und dem Betrieb verfahrenstechnischer Anlagen eingegangen. Diese Themen allerdings hätten m. E. umfassender und tiefschürfender angegangen werden sollen. So sucht man z. B. vergeblich nach einem Abschnitt der Gefahrensuche, resp. -Erkennung. Begriffe wie beispielsweise Fehlerbaumanalyse, Hazard and Operability Studies, also Begriffe aus den Methoden der Risikoermittlung hätten hier behandelt werden sollen. Aber auch Methoden wie sie heute zur Ermittlung von Basisinformationen bei Risikoanalysen gehören (Brennprüfung, Zündprüfung, Schlagempfindlichkeitsprüfung, Prüfung auf thermische Beständigkeit mittels DSC, DTA, bis hin zu der bench scale calorimetry) müssten gewürdigt werden. So gesehen muss der Band als nicht in allen Teilen vollständig bezeichnet werden. Währenddem das Thema Umweltschutz vollständig und abgerundet behandelt wird, kann dies für das Thema Arbeitssicherheit nicht gesagt werden. Trotzdem ist das Erscheinen des Bandes in der Reihe von Ullmanns Encyclopädie sehr zu begrüssen, und die eingehende Lektüre im Sinne von Wissensauffrischung oder -Vermehrung jedem in einem Chemiebetrieb Arbeitenden sehr zu empfehlen.

P. Jakober

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher

Keine Besprechung

Heidelberger Taschenbücher.

Band 211: Organische Chemie.

Chemie – Basiswissen II.

Von H. P. Latscha, H. A. Klein.

Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York.

Light, chemical change and life:

a source book in photochemistry.

By J. D. Coyle, R. R. Hill and D. R. Robersts.

Open University Educational Enterprises Ltd.

Milton Keynes MK 11 1BY, England.

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriumstechnik

Der neue supraleitende FT NMR-Spektrometer XL-300 von Varian: Hohe Auflösung und grosse Benutzerfreundlichkeit

Varian Associates hat kürzlich ein neues 300 MHz supraleitendes FT Kernresonanz-Spektrometer vorgestellt, der sich durch eine bemerkenswerte Empfindlichkeit und verbesserte Benutzerfreundlichkeit auszeichnet. Das Forschungsinstrument mit der Bezeichnung XL-300 übertrifft die Empfindlichkeit der meisten Hochfeldgeräte, die ausserdem mindestens das Doppelte kosten. Die verbesserte Software verschafft auch dem Erstanwender Zugang zur aussergewöhnlichen Produktivität dieses Instruments.



Fortschritte in der Messkopftechnik gestatten dem Hersteller, mit einem 10mm-Messkopf und einer ASTM-Probe ein Signal/Rausch-Verhältnis von 300:1 zu garantieren. Es handelt sich hierbei um die höchste in der Industrie erzielte ASTM-Empfindlichkeit, unabhängig von der Magnetfeldstärke oder von der Probengrösse. Für den Benutzer bedeutet diese hohe Empfindlichkeit eine Reduktion der minimalen Probenmenge, die zur Gewinnung aussagekräftiger Ergebnisse benötigt wird; zudem erlaubt sie die erfolgreiche Durchführung von Experimenten mit kurzlebigen oder instabilen Proben.

Automatikbetrieb

Verbesserung des Softwarepakets, insbesondere bei der Impulssequenzerzeugung

(PSG) gestatten es auch dem unerfahrenen Operateur, neue Experimente durchzuführen. Das System arbeitet mit der Programmiersprache Pascal und beinhaltet die Anzeige von Mitteilungen, die Errechnung von Parametern und Fragestellungen sowie viele andere automatische Funktionen. Dadurch entfallen die zeitraubenden und fehleranfälligen manuellen Berechnungen, die bei anderen Systemen erforderlich sind. Ein zweistufiges Instrumenten-Steuersystem bestehend aus zwei unabhängigen Prozessoren mit zugehörigen Speichern erhöht die Vielseitigkeit des Gerätes. Der eine Prozessor ist für Datenmanipulationen und die Vorbereitung der Experimente verantwortlich, während der andere für die Datenerfassung sowie für die Steuerung des Instrumentes bestimmt ist. Mit diesen Möglichkeiten des XL-300 kann eine einzige Bedienungsperson in bis zu neun parallelen Experimenten gleichzeitig Fourier-Transformationen, graphische Aufzeichnungen, Anzeigen von Spektren oder Parametern auf dem Bildschirm und die Messung neuer Daten vornehmen. **Leserdienst 12**

Uvikon Sampler 99

Dank modernster Technologie bietet der Uvikon Sampler 99, zusammen mit einem Uvikon Spektralfotometer eine universelle Einheit, die flexibel genug ist, jede gewünschte Probe zu messen. Unterschiedliche Viskositäten spielen keine Rolle, da die Füllgeschwindigkeit der Messküvette programmiert werden kann.



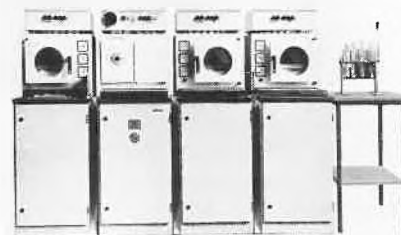
Für die klinische Chemie: Der Uvikon Sampler 99 ist zusammen mit dem Uvikon 610 CL die ideale Kombination für einen modernen Endwertmessplatz.

Für Industrieanwendungen, Forschung oder Qualitätskontrolle: Ob viele oder nur wenige Proben, der Uvikon Sampler 99

bietet Ihnen zusammen mit einem Uvikon 810, 820 oder 710 die ideale Lösung Ihrer Messprobleme. **Leserdienst 13**

Fett- und Trockenmassebestimmung in Milch und Milcherzeugnissen jetzt noch einfacher

Die neue, nach dem Baugruppenprinzip konzipierte Fett- und Trockenmassebestimmungsanlage ABFT/EX ist das Ergebnis einer mehr als 15jährigen engen Zusammenarbeit zwischen dem Zentralen Kontroll-Laboratorium der Beratungsgesellschaft für Nestlé Produkte AG (La Tour de Peilz, Schweiz) und Heraeus, Hanau. Mit dieser nach VDE 0171/6.69 explosionsgeschützten (PTB-geprüften) Anlage der zweiten Generation werden Fettanteile in Milch und Milcherzeugnissen nach der von Roesse-Gottlieb beschriebenen gravimetrischen Schnellmethode sowie, hieraus resultierend, Fett- und Trockenmasseanteile nach Mojonnier-Art bestimmt.



Der übersichtliche Aufbau und die einfache Bedienung des Gerätes ermöglichen rationelles Arbeiten. In der Grundausstattung besteht die Anlage aus einer Basisbaugruppe mit Kühlsystem und der Baugruppe «Fettbestimmung». Die Baugruppe «Trockenmassebestimmung» enthält, genau wie das «Fettbestimmungs-Modul», eine Eindampfplatte und eine Vakuumkammer. Sie kann ebenso wie auch eine zweite Baugruppe «Fettbestimmung» und ein zweites Kühlsystem, nachgerüstet werden. Auf Wunsch werden eine Dosiereinrichtung für Lösemittel, Probenschalen und Extraktionsrohre (Mojonnier-Art) mitgeliefert.

Mit diesem vielseitigen Gerät lassen sich bis zu 8 Proben in nur 80 Minuten mit höchster Genauigkeit bestimmen. Vergleichswerte von Doppelbestimmungen homogener Erzeugnisse (bei der Fettbestimmung) stimmen mit einer Genauigkeit

von 0,02 % überein. Halbautomatischer Arbeitsablauf schliesst Bestimmungsfehler weitgehend aus. Die hohe Genauigkeit ist u. a. auch durch stetiges Angleichen der Proben temperatur an die Umgebungstemperatur der Waage mittels eines neuartigen, volllektronisch geregelten Kühlsystems sichergestellt. **Leserdienst 14**

Serie 10, ein genaues vielseitiges Pumpensystem für die Flüssigchromatographie von Perkin-Elmer

Serie 10 von Perkin-Elmer ist ein neues, präzises und platzsparendes Pumpensystem für die Hochleistungs-Chromatographie. In diesem Pumpensystem ist die Pumpe sowie der Platz für einen wählbaren Einspritzblock und das Säulenabteil in einem einzigen Gehäuse zusammengefasst. Wenn diese Einheit mit einer Auswahl LC-Detektoren von Perkin-Elmer kombiniert wird, dann verfügt der Analytiker über ein vielseitiges, kostengünstiges Flüssig-Chromatographie-System, das sich praktisch für alle Anwendungen eignet.

Die Serie 10 ist vor allem für die Verwendung in analytischen Routine-Labors für die Gel Permeations- und Ionen-Chromatographie vorgesehen, aber auch für Anwendungen, die eine vielseitige, präzise und platzsparende Pumpe erfordern. Dieses Pumpensystem verfügt für die analytische und semipräparative Flüssig-Chromatographie über einen grossen Förderleistungsbereich, ausserdem gewährleistet sie durch eine präzise Lösungsmittelförderung zuverlässige, quantitative Analysen und durch eine geringe Druckschwankung eine optimale Leistungsfähigkeit der Detektoren sowie eine lange Lebensdauer der Säulen.

Die Serie 10 ist zum Schutz gegenüber Säulenlecks und Säulenblockierungen mit einer oberen und unteren Druckgrenzwert-Abschaltung versehen. Zudem kann sie für den unbeaufsichtigten, automatischen Betrieb von einem entfernten Standort aus ein- und ausgeschaltet werden. Der Einfluss des Kompressionsfaktors aller LC-Lösungsmittel wird ebenfalls korrigiert. Die Wartung der Serie 10 ist die einfachste aller Geräte dieser Art.

Leserdienst 15

Chem·Art – Neue Schablonen für chemische Formeln

Leider kommt es immer wieder vor, dass Strukturformeln in naturwissenschaftlichen Manuskripten eher abstrakten Gemälden als exakten Darstellungen gleichen. Dies ist umso bedauerlicher, als es schon seit langem Schablonen auf dem Markt gibt, die eine exakte Darstellung chemischer Formeln und Verbindungen ermöglichen. Es mag aber sein, dass viele, die solche Darstellungen zu Papier bringen

mussten, vor der vermeintlich unständlichen Handhabung der Schablonen zurückschreckten.

Der Chemiker Prof. Dr. *Manfred Schlosser* machte sich daher Gedanken darüber, wie Schablonen für chemische Formeln und Gleichungen in dem Sinn verbessert werden könnten, dass eine leichtere Handhabung möglich wird. Er entwarf die Chem·Art-Schablonen, mit denen klare und übersichtliche Zeichnungen schneller angefertigt werden können.

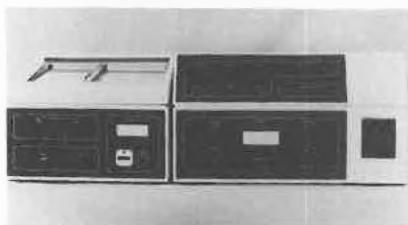
Das erste Mitglied der neuen Schablonenfamilie, «Chem·Art universal» kann man seit kurzem über Buchhandlungen oder direkt vom Verlag Chemie beziehen. Chem·Art universal gibt es in zwei Grössen (3,5 und 5,0). Die kleinere Schablone dient zur Anfertigung von Zeichnungen in einem Manuskript, die grössere eignet sich für Zeichnungen, die später photographisch verkleinert werden, also beispielsweise für Diapositive.

16 Ringe in Draufsicht, 10 Ringgebilde in perspektivischer Sicht, 12 weitere Strukturelemente, je ein vollständiges Alphabet von lateinischen Gross- und Kleinbuchstaben sowie alle Ziffern, Interpunktionszeichen und Symbole, die in chemischen Gleichungen üblicherweise auftreten, sind auf einer Chem·Art universal-Schablone vertreten. Alles wurde so angeordnet, dass selbst bei grösseren Formeln das diffizile Verstellen der Zeichenschiene auf ein Minimum beschränkt bleibt. Zudem wird durch Abstandsnoppen auf beiden Seiten der Schablone verhindert, dass Zeichnungen verschmieren.

Chem·Art-Schablonen werden mit ausführlichen Begleittexten geliefert, die mit Beispielen die Handhabung der Zeichenhilfe erläutern. **Leserdienst 16**

Neu: Photoakustischer Spektrometer von EDT

Die photoakustische Spektroskopie, eine Technik der Energieabsorptionsspektroskopie, erlaubt Messungen, welche durch



die konventionelle Transmission/Reflexions-Spektroskopie nicht analysiert werden können. Diese neue Spektroskopietechnik im Wellenlängenbereich von UV bis nahe IR eignet sich für feste als auch flüssige Proben. Applikationen für photoakustische Spektrometrie: Kosmetik, Biologie, Pharmazie, Mineralogie,

Halbleiter, Polymer, Medizin, Nahrungsmittel usw.

Sind Sie an einer Dokumentation interessiert? **Leserdienst 17**

Naturfarbstoff aus roter Weintraube

Mitten in einem Weinbaugebiet liegt die norditalienische Firma Reggiana Antociani, die sich aus der Tradition der Weintrauben-Verarbeitung entwickelte. Dieses Unternehmen ist Hersteller eines natürlichen Antozian-Farbstoffes.

Aus den Häuten der Weintrauben «Lancelotta» und «Lambusco» werden mittels eines schonenden Verfahrens die farbgebenden Substanzen ausgelaut – ein Prozess der ein ganzes Jahr lang andauert. Die sich daraus ergebenden Extrakte werden daraufhin physikalisch gereinigt und zu Handelsprodukten weiterverarbeitet.

Unter dem Namen «Enocolor L» (Konzentrat) und «Enocolor P» (Pulver) ist dieser Farbstoff im Handel. «Enocolor» – egal ob Konzentrat oder Pulver – löst sich vollständig in Wasser. Es ergibt einen kräftigen Farbton bei vollkommen klarer Lösung. Je nach PH-Wert der Lösung variiert der Farbton von rot, im sauren Bereich, über weinrot, violett bis zu blau, im alkalischen Bereich. Dank seiner hohen Farbausbeute ist «Enocolor» sehr wirtschaftlich in der Anwendung.

Den Anforderungen moderner Technologien in der Lebensmittelherstellung genügt «Enocolor» dank einer sehr hohen Hitze- und Gefrierbeständigkeit und einer guten Farbkonzanz, die auch nach einer längeren Lagerung erhalten bleibt. Die Geschmacks- und Geruchslosigkeit ist ein weiterer Vorteil, der wichtig für milde, abgeschmeckte Lebensmittel ist.

Als natürlicher Farbstoff (E 163) entspricht «Enocolor» auch vollumfänglich den lebensmittelrechtlichen Bestimmungen. Diese Eigenschaften machen «Enocolor» zu einem Produkt, das viele Färbprobleme im Lebensmittel- und Kosmetikbereich löst.

Weitere Informationen über «Enocolor» erhalten Sie mit: **Leserdienst 18**

Hewlett-Packard senkt den Preis des Personalcomputers HP-85 um 21 %

Der weitgehend automatisierte Montagevorgang bei der Herstellung von Personal-Computern im Herstellerwerk in Corvallis (USA), ermöglichte Hewlett-Packard per 1. Januar 1982 seine Preise für den HP-85 um 21 % auf Fr. 6679.– pro Einheit zu senken. Dies als direkte Folge der höheren Stückzahlen und einem leistungsfähigeren Produktionsablauf bei der Fertigung.

Der Personal-Computer HP-85 ist heute im Schweizer Markt stark verbreitet und dient vor allem dem Einsatz im professionellen Anwendungsbereich. Typische Anwender sind heute Führungskräfte und Ingenieure. **Leserdienst 19**

Verfahrenstechnik

Industrielle pH-Messung im Durchfluss

Hierfür stehen standardmässig Geber aus rostfreiem Stahl, Teflon, Glas oder PVC/PP zur Verfügung. Je nach Typ reichen die Betriebsdaten bis 10 bar und 130°C. Dem Medium entsprechend wer-



den die Geber mit der am besten geeigneten pH-Elektrode bestückt. Nutzen Sie dazu unsere bald 30jährige Erfahrung auf dem Gebiet der industriellen pH-Messtechnik. **Leserdienst 28**

Piezoresistive Druckaufnehmer Wika, mit oder ohne örtliche Anzeige für Labor, Verfahrenstechnik, Energietechnik usw.

In der modernen Druckmesstechnik nehmen piezoresistive Druckaufnahme-Systeme einen immer grösser werdenden Anwendungsbereich ein. Es können statische und dynamische Druckmessungen bei flüssigen und gasförmigen Messstoffen mit Genauigkeiten der Druckanzeige bis Klasse 0,1 durchgeführt werden. Die Anzeigebereiche erstrecken sich von 0/250 mbar bis 0/400 bar.

Für den Einsatz in Labor und Forschung stehen Systeme mit getrennten Aufnehmern und Anzeige-Instrumente im Vordergrund; die Steckverbindung von Aufnehmer und Anzeigeeinheit ermöglicht auf einfache Weise preisgünstige Druckmessungen bei wechselnden Messbereichen oder mehreren Mess-Stellen. Zur optimalen Anpassung an die örtlichen Gegebenheiten der Mess-Stelle sind die Aufnehmer mit Druckanschlüssen für alle gängigen Gewinde lieferbar. Die Anzeigegeräte verfügen über eine Nullpunkteinstellung

von $\pm 20\%$, die Speisespannung beträgt normalerweise 220 V/50 Hz.

Für den Einsatz in der Verfahrenstechnik usw. werden vorteilhaft die preisgünstigen Ferngeber mit Anzeige vor Ort eingesetzt. Diese in Zweileitertechnik und explosionsgeschützter Ausführung erhältlichen Instrumente übertragen das elektrische Messwert-Signal in Form des elektrischen Einheits-Signals 4 bis 20 mA.

Für die Wahrnehmung der Doppelfunktion – Druckmessung vor Ort und Fernübertragung – ist der Zweileiterferngeber mit zwei unabhängigen, rückwirkungs-freien Mess-Systemen ausgestattet:

- einem elektrischen Mess- und Übertragungs-System
- einem mechanischen Mess- und Anzeige-System

Das Hauptelement des elektrischen Mess- und Übertragungs-Systems ist ein piezoresistiver Druckaufnehmer. Ein vorgeschalteter Druckmittler aus korrosionsbeständigem Chrom-Nickel-Stahl schützt den Aufnehmer vor dem Prozessmedium. Druckmittler und Aufnehmer sind eine kompakte Baueinheit.

Der auf die elastische Druckmittler-Membrane wirkende Druck wird über die Druckmittlerflüssigkeit auf 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 Einheits-Signal 4...20 mA umgewandelt.

Zur Erzeugung eines von Störeinflüssen freien Ausgangssignals ist der Zweileiterferngeber 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 Zweileiterferngeber 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) sind so dimensioniert, dass sie in Druckmessgeräte der Nenngrösse 100 und 160 eingebaut werden können. Das Gehäuse entspricht in der Bauart der DIN 16006. Die Zulassungsbe-

scheinigungen für den Einsatz in explosionsgefährdeten Räumen liegen vor (PTB). **Leserdienst 29**

Gasdetektoren von Cerberus

Zur weiteren Erhöhung der Sicherheit beim Einsatz von Erdgas, Lösungsmitteln und H₂ usw. hat die Cerberus einen neuartigen, automatischen Gasmelder entwickelt, der gefährdete Bereiche rund um die Uhr überwacht, um auftretende Gas-Luft-Gemische frühzeitig zu erkennen, bevor sich eine explosionsfähige Konzentration



bildet. In einer kleinen Zentrale wird das Signal ausgewertet; in einer ersten Stufe erfolgt eine Vorwarnung, in einer zweiten Alarm. Mit Hilfe von geeigneten Alarmgeräten werden diese Signale akustisch und/oder optisch an den gewünschten Orten angezeigt und nötige vorprogrammierte Steuerungsfunktionen ausgelöst. **Leserdienst 30**

Gleichstrom-Gaswäscher

Die bekannten Vorteile der statischen Mischer von Sulzer werden in Gleichstromwäschern auch für den Stoffaustausch optimal benutzt. Ihr Einsatz ist auf die Gasabsorption mit chemischer Reaktion (Chemisorption) und die Nassabscheidung von Staub ausgerichtet. Durch Gleichstromfahrweise für Gas- und Flüssigkeitsphase sind hohe Geschwindigkeiten möglich, daraus ergeben sich kleine Abmessungen. Weitere Vorteile sind die wählbare Geometrie der Mischelemente im Waschrohr, die Unempfindlichkeit gegen Verschmutzung und die niedrigen Betriebskosten. Der Sulzer-Gleichstromwäscher enthält keine bewegten Teile und benötigt deshalb nur wenig Unterhalt.

Anwendungsbeispiele sind:

Staubwäsche: Nassabscheidung von anorganischen Salzen, wie KCl, NaCl, (NH₄)₂SO₄; Reinigung von Abluft, die mit Sandstaub, Gips oder Farbpigmenten beladen ist.

Chemisorption: Entfernung von HCl, Cl₂, H₂S oder SO₂; Ammoniakabsorption mit sauren Lösungen. **Leserdienst 31**

Neue Firmenschriften

Streulicht und ICP

Dieser Bericht befasst sich mit dem optischen Aufbau von Plasma-Spektrometern.

Ein Doppelmonochromator vermindert den Streulichtanteil auf 1/100 des Wertes eines Einzelmonochromators mit holographischem Gitter. Anhand der Messung von Cobalt in einer geologischen Matrix wird der Einfluss des Streulichts auf die Qualität der Analyse demonstriert.

Verlangen Sie den Sonderdruck Nr. 164 mit: **Leserdienst 32**

Analyse von Ölen mit ICP-AES

Die instrumentellen Parameter des ICP zur Analyse von Ölen wird in diesem Applikationsbericht eingehend beschrieben. Als Lösungsmittel wird Xylol verwendet.

Die Analysenrichtigkeit wird anhand von NBS-Material getestet. Der Sonderdruck schliesst mit einer Tabelle der entsprechenden Nachweisgrenzen.

Verlangen Sie den Sonderdruck Nr. 166 mit: **Leserdienst 33**

Alkalimetallanalyse mit ICP-AES

In diesem Applikationsbericht wird der Einfluss der Beobachtungshöhe in der Plasmafackel auf die Messung der Alkalimetalle untersucht. Die Kriterien sind Nachweisgrenze, Präzision, Ionisationseffekte, Linearität und spektrale Interferenzen.

Verlangen Sie den Sonderdruck Nr. 165 mit: **Leserdienst 34**

Chemie-Wirtschaft

Die Bilanzen der deutschen Grosschemie

BASF

Mit einer bemerkenswerten nominellen Zunahme von 14,6% lag der Nettoumsatz der Gruppe bei rund 31,8 Mrd. DM. In diesen 14,6% ist allerdings nur ein Mengenzuwachs von knapp 2 Prozentpunkten enthalten. Das Ergebnis der Gruppe kam mit 367 Mio. DM 2,2% höher als im Vorjahr zu stehen. Der Nettoumsatz der AG stellte sich auf 14,2 Mrd. DM = + 13,6% (Mengenzuwachs gut 6%). Das reichte im AG-Bereich weder an das Ergebnis vor noch nach Steuern von 1980 heran: 619 (1980: 624) Mio. DM bzw. 325 (330) Mio. DM. Die Stagnation zeigt, dass die Kostensteigerungen, vor allem für Rohstoffe und Energie, nicht voll in den Preisen weiterzugeben waren. Zur Kräftigung der Unternehmenssubstanz wurden 40 Mio. DM der freien Rücklage zugewiesen, die verbleibenden 285 Mio. DM dienen der Ausschüttung von unverändert 7 DM je 50 DM-Aktie.

Am schwierigsten war das Jahr für den Kunststoffbereich, wenngleich die BASF die Produktion von Massenkunststoffen wegen der weltweiten Überkapazität bereit um 2000 t abgebaut hat. Immerhin stellte der Sektor mit einem 4,7 Mrd. DM-Geschäft (+ 2,3%) noch 15% des Gruppenumsatzes. Palettenerster ist der Bereich Rohstoffe und Energie (22% Anteil) mit 7 Mrd. DM Umsatz = + 13,9%. Äusserst unzufrieden ist die Geschäftsleitung mit der Ertragslage ihrer Raffinerien, die im Schnitt nur zu 50% ausgelastet waren; «überdurchschnittlich erfolgreich» lautete das Prädikat für die Exploration von Öl und Gas. Innerhalb der «Verbraucherprodukte» (12% Umsatzanteil) ragt die Steigerung bei Audio- und Video-Pro-

dukten mit + 45% heraus, ein Arbeitsgebiet, «das wir weiterhin zielstrebig ausbauen und dafür erhebliche Investitionsmittel einsetzen» werden 1981 betragen die Investitionen der Gruppe 2,059 (1,841) Mrd. DM, in der AG 859 (811) Mio. DM.

Insgesamt gesehen: Der Export gab den Ausschlag. Das gilt allgemein für die ganze deutsche Industrie, die Chemie im besonderen, die BASF im speziellen: Gruppe + 21,4% auf knapp 18 Mrd. DM, AG 19,6% auf 8,5 Mrd. DM, fast 60% des AG-Umsatzes!

Bayer

Der Hoffnung auf etwas mehr Stabilität gab Prof. Grünewald als Vorstandsvorsitzender Ausdruck. Das ungünstige Wirtschaftsklima sei nur durch zwei Sonderbewegungen erträglich geworden: die den Export fördernde DM-Bewertung sowie die im internationalen Vergleich recht niedrige deutsche Inflationsrate. Das brachte den Weltumsatz der Leverkusener auf 33,7 Mrd. DM = + 17,1% und eine Zuwachsrate im Auslandsgeschäft von 23%. Der Export erreichte 6,776 Mrd. DM = + 14%.

Auch in der AG trug der Export mit + 15,3% den Umsatz von 13,2 Mrd. DM mit einer Steigerung um 11,9%. Die Belebung der Binnenkonjunktur fiel aus. Der Gewinn ist aber der beste unter den drei Nachfolgesellschaften: 401 Mio. DM = + 15,2%. Das erlaubte, die 7 DM-Dividende zu belassen und 70 Mio. DM in die Rücklage zu geben.

Für Bayer ist der hohe Mitteleinsatz für Forschung und Entwicklung kennzeichnend. 1981 waren es im Weltbereich 1,406 Mrd. DM, davon entfielen allein 793 Mio. DM auf die AG. Die seit langem grossen Summen zahlen sich längst im Wachstum der Pharmasperte (in 10 Jahren von 9 auf

16% Umsatzanteil) und des an Weltspitze liegenden Pflanzenschutzsektors aus. Die Investitionsausgaben sind ebenso beachtlich: Weltweit 2,539 Mrd. DM, davon für die AG 904 Mio. DM mit 652 Mio. DM nur für die deutschen Beteiligungen (das sind 60%).

Hoechst AG

«Vom Umsatz her nicht schlecht» hiess es auf der Bilanzpressekonferenz mit viel Wenn und Aber. In der Tat: Bei einem Weltumsatz von 34,44 (1980: 29,92) Mrd. DM = + 15,1% lässt sich von Schlechtwetter nicht sprechen. Er wurde erneut vom Auslandsgeschäft mit 24,93 Mrd. DM getragen = + 20,7%; auf das Ausland entfielen davon 9,6 Mrd. DM = + 2,6%. Die AG verzeichnete einen Umsatz von 12,23 Mrd. DM = + 9,6%, an dem das Inland 5,55 Mrd. DM = + 3,3%, das Ausland 6,68 Mrd. DM = + 15,4% Anteil hatte. Die Zahlen zeigen, dass die Auslandsabhängigkeit der Chemie wächst, weil die Sättigung des Inlandsmarktes nicht zu verkennen ist.

An Investitionen wurden weltweit 1,97 nach 1,92 Mrd. DM eingesetzt = Ausland/ 878 Mio. DM, AG 691 Mio. DM. Ebenfalls steigend sind die Ausgaben für die lebensnotwendige Forschung: Welt 1,52 (1,30) Mrd. DM, AG 734 (626) Mio. DM. Dass der Jahresüberschuss (Welt: 556 nach 426 Mio. DM) auch bei der AG mit 352 (364) Mio. DM niedriger ausfiel, erklärt sich aus den enorm gestiegenen Rohstoff- und Energiepreisen sowie nicht zuletzt den immensen Personalausgaben (+ 1 Mrd. DM auf 9,25 Mrd. DM weltweit); für die AG stehen die Zahlen 3,25 Mrd. DM in 1980 und 3,41 Mrd. DM in 1981. Dagegen blieb die Dividende für die 50-DM-Aktie mit 7 DM auf Vorjahresniveau. *A. Dées de Sterio*

Forschung, Wissenschaft



Jubiläumssymposium

75 Jahre Basler Chemische Gesellschaft vom 17. Juni 1982

Über 600 Interessentinnen und Interessenten hatten sich am schönen Nachmittag des 17. Juni im grossen Saal «Wien» der Basler Mustermesse zum Jubiläumssymposium 75 Jahre Basler Chemische Gesellschaft eingefunden. Vier prominente Schweizer Chemiker waren als Redner geladen.

Die erste Hälfte des Nachmittages war zwei wissenschaftlichen Vorträgen gewidmet. Prof. *E. Schumacher*, Universität Bern, sprach über «Chemie, eine reife Wissenschaft?» und Prof. *D. Arigoni*, ETH Zürich, über «Organische Chemie, eine offene Wissenschaft». Beide Vorträge, weitgehend frei und mit viel Temperament gehalten, wurden durch eine grosse Zahl von Dia-Projektionen illustriert und brachten neben interessanten Forschungsbeispielen auch sehr persönliche und pointiert formulierte Meinungen über die chemische Forschung selbst, die heutige und die zukünftige. Von diesen zwei wissenschaftlichen Vorträgen lagen bei Redaktionsschluss für dieses Heft leider keine druckreifen Manuskripte vor.

Der zweite Teil des Nachmittages war der eigentlichen öffentlichen Jubiläumssitzung vorbehalten. Sie wurde eingeleitet durch die Begrüssungsansprache des Präsidenten der Basler Chemischen Gesellschaft, Dr. *Paul Rhyner*, der seit kurzem auch Präsident des Schweizerischen Chemiker Verbandes, des Trägers der CHIMIA, ist. Seine Ansprache, in der er die Gäste begrüßte und die Referenten vorstellte, enthielt auch einen kurzen Abriss der Geschichte der Basler Chemischen Gesellschaft und einige Gedanken zur Aufgabe der Gesellschaft. Dieser letztere Teil der präsidentialen Adresse findet sich nachstehend abgedruckt.

Die Jubiläumssitzung fand ihren würdigen Abschluss durch zwei wohlabgewogene Vorträge. Prof. *Ch. Tamm*, Institut für Organische Chemie der Universität Basel, sprach über «Chemie und Basel», Prof. *A. Pletscher*, Departement * Lehre und Forschung, Kantonsspital Basel, behandelte das Thema «Der Januskopf der Chemie: Herausforderung an den Chemiker».

Ein Kommentar zu diesen beiden Vorträgen erübrigt sich; sie sind nachstehend abgedruckt.

75 Jahre Basler Chemische Gesellschaft Geschichte und Aufgaben der Gesellschaft

Paul Rhyner

Im Rehwechel 19, CH-4102 Binningen

Zu Beginn der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts leiteten tragfähige Vorstellungen über den Aufbau der Materie, ihre innere Ordnung, und Modellvorstellungen über den Aufbau von Molekülen und Bindungen der Atome untereinander, eine gewaltige Entwicklung ein. Auf der wissenschaftlichen Seite führte dies zur Gründung von Chemieschulen und auf der wirtschaftlichen

Seite zur Entstehung der organisch-chemischen Industrie.

Der damals noch kleine Kreis von Trägern der chemischen Erkenntnisse suchte den Gedankenaustausch, was zur Gründung entsprechender Fachgesellschaften führte. So folgten der 1841 gegründeten und 1848 mit der Ehre der königlichen Anerkennung versehenen Chemi-



Abb. 1: Christoph Friedrich Goppelsroeder (1837–1919), Professor für Chemie in Basel «Öffentlicher Chemiker» und ab 1872 Direktor und Professor an der Chemieschule Mülhause i. E.

cal Society in London wenige Jahre später die Gründung der Société Chimique de France und 1867 die der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Schon 1869 entstand in Basel im Rahmen des Gewerbevereins unter Führung von G. F. Goppelsroeder (Abb. 1), welcher seit 1861 öffentlicher Chemiker und 1869 a.o. Professor an der Universität war, eine Chemische Gesellschaft Basel. Die Teilnehmer der jeweiligen am 1. Samstag des Monats, abends 20.00 Uhr, angesetzten Sitzungen stammten aus Färbereien, aus Apotheken und aus der Universität. Die Themen galten u. a. Farb- und Sprengstoffen, Lebensmitteln, der Zementherstellung usw. Daneben sorgte die Gesellschaft dafür, dass Fachzeitschriften aus aller Welt beschafft und zugänglich gemacht wurden. Da die Schweiz damals noch kein Patentgesetz besass, ist es verständlich, dass in diesem Kreis zum Schutze der Erfinder die «Lettre cachetée» vorgeschlagen und eingeführt wurde; ein Instrument, das auch heute noch gelegentlich benutzt wird.

Die Begeisterung erlahmte nach kurzer Zeit und mit der 1872 erfolgten Berufung von Goppelsroeder an die Chemieschule Mülhausen, endete die Existenz der ersten Chemischen Gesellschaft Basel.

Im Nachruf auf Prof. *Nietzki* in den Berichten der Deut-

schon Chemischen Gesellschaft (Nr. 1, 11.1. 1919 S. A 1–28) beschreibt Prof. *Rupe* die Entstehung einer Art Fachkränzchen. 1907 wurde anlässlich eines Abendchoppens der Prof. *Nietzki*, Basel (Abb. 2), *Rupe*, Basel (Abb. 3), *Noelting*, Mülhausen (Abb. 4) und *Gattermann*, Freiburg (Abb. 5) die Gründung der Chemischen Gesellschaft Basel–Mülhausen–Freiburg beschlossen; das ist das Datum, welches wir etwas willkürlich als die Geburt der Basler Chemischen Gesellschaft betrachten. Dieses 75 Jahre zurückliegende Ereignis feiern wir nun mit dem Jubiläumssymposium.

Internationale Entwicklungen unterbrachen auch diese Dreiländer-Gesellschaft und eine dokumentierte Fortsetzung als eigentliche Basler Chemische Gesellschaft stammt erst wieder aus dem Jahre 1924. Die damals gewählte Form bezüglich Ziel und Zugehörigkeit ist bis auf den heutigen Tag aktuell geblieben.

Welche Motive veranlassten unsere Vorgänger zur Gründung von Fachgesellschaften? In den Anfängen ging es wohl darum, innerhalb des kleinen Kreises der Träger von Fachwissen einen Know-how-Austausch zu pflegen. Diese Menschen waren fasziniert, und jeder neue Gedanke konnte zum zündenden Funken für weitere Erkenntnisse werden. Die Fachzeitschriften waren zwar benutzte Informationsmedien, konnten aber das Gespräch, den unmittelbaren Gedankenaustausch, nicht ersetzen. Auch die Geselligkeit war damals wie heute ein nicht unbedeutender Faktor zur Anregung neuer Gedanken.

Mit grossem Tempo mehrten sich die wissenschaftlichen Erkenntnisse und die industriell hergestellten Produkte. 1907 war die Chemie noch überschaubar, obschon bereits Dutzende von Fachzeitschriften existierten und rund 4000 Abhandlungen pro Jahr aus dem Bereich der Chemie in Form von Kurzreferaten (Abstracts) im Chemischen Zentralblatt erschienen. Es wurde zur Selbstverständlichkeit, dass Fachgesellschaften, wie die Basler Chemische Gesellschaft, mit ihren Tätigkeiten ihre Rolle in der Fortbildung sahen und durch die Einladung der Referenten zur Vertiefung und Verbreiterung des chemischen Wissens beitrugen, und mithalfen, neueste Erkenntnisse und Hypothesen zu präsentieren und gegebenenfalls der Kritik auszusetzen.

Die Basler Chemische Gesellschaft macht hier keine Ausnahme und hat wohl auch eine wichtige weitere Aufgabe erfüllt, jene der persönlichen Begegnung. Wohl kaum anderswo sind auf so kleinem Raum so viele Chemiker in verschiedenen Unternehmen tätig, so dass es Referenten jeweils besonders attraktiv finden, vor diesem Spektrum von Kollegen vorzutragen.

Bringt ein Blick zurück auf die 75jährige Geschichte, in welcher sich trotz einer durch zwei Weltkriege und zwei Perioden wirtschaftlicher Rezession und Arbeitslosigkeit gestörten Entwicklung eine gewaltige Entfaltung der Chemie in Wissenschaft und Industrie abspielte, auch noch so viele positive Eindrücke, so stellt sich doch die Frage, wie das Fortbestehen der Basler Chemischen Gesellschaft zu begründen ist.



Abb. 2: *Rudolf Nietzki* (1847–1917), Professor für Chemie in Basel



Abb. 4: *Emilio Noelting* (1851–1922), Direktor und Professor an der Chemieschule Mülhausen i. E.

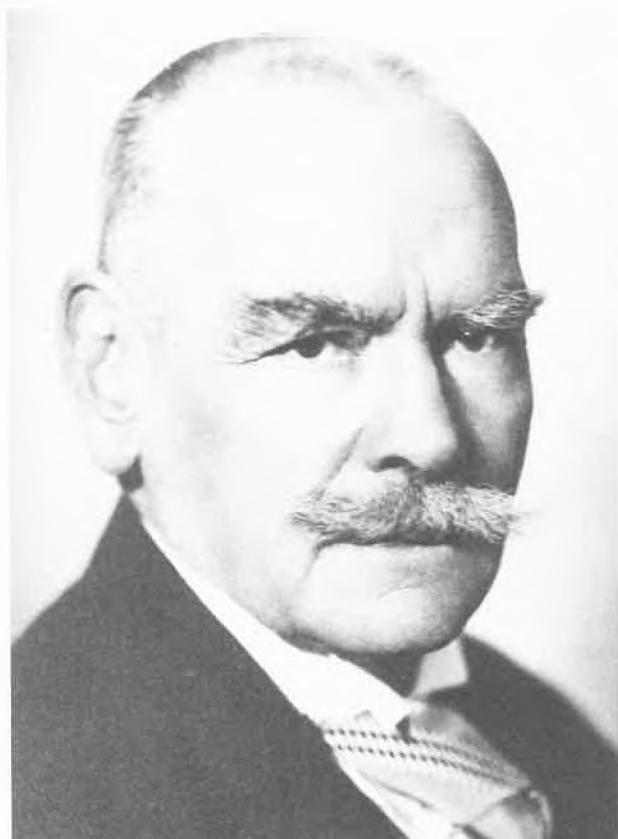


Abb. 3: *Hans Rupe* (1866–1922), Professor für Chemie in Basel



Abb. 5: *Ludwig Gattermann* (1860–1920), Professor für Chemie in Freiburg i. Br.

Die Fülle der publizierten Informationen erscheint erdrückend, wenn man bedenkt, dass 1907 4000 Abstracts aus Fachzeitschriften registriert wurden und 75 Jahre später die Zahl der benutzten Zeitschriften allein 12000 beträgt, aus welchen jährlich über 500000 Abstracts in der Sekundärliteratur erscheinen. Nur mit Hilfe von Computern kann dieses Informationsmaterial noch fristgerecht registriert und brauchbar verarbeitet vom Fachmann genutzt werden.

Der einzelne Chemiker ist nicht einmal mehr im engeren Fachgebiet in der Lage, die Informationen in der Primärliteratur umfassend zu verfolgen. Vom Blick über den Zaun kann kaum mehr gesprochen werden. Es ist deshalb zur wichtigen Aufgabe der Fachgesellschaften geworden, durch geeignete Referenten resp. Themen den enorm breiten Horizont und mögliche Zukunftsentwicklungen aufzuzeigen. So kann Know-how aus den unterschiedlichsten Fachrichtungen diffundieren und befruchten.

Auch den persönlichen Beziehungen kommt mit zunehmender Informationsdichte steigende Bedeutung zu. Die Träger des Wissens, welche weitere Erkenntnisse und neue Produkte zum Wohle aller bringen sollen, sind zu allen Zeiten Menschen gewesen, die aus der Begegnung mit Fachkollegen Kraft und Ideen zu schöpfen vermochten. Daran wird auch eine noch so elektronisch geprägte Zukunft nichts ändern. Die Basler Chemische Gesell-

schaft hat, wie so viele andere Fachgesellschaften, eine Zukunftsaufgabe, welche sich in der Form und dem Vortragsgepräge dem Wandel der Zeit anpassen wird.

Die Grundaufgaben, neues Wissen vorzustellen, die fachliche Auseinandersetzung mit den sich stellenden Problemen zu fördern und Begegnungen im Kollegenkreis zu ermöglichen, werden aber auch für das kommende Vierteljahrhundert erhalten bleiben.



Paul Rhyner

(geb. 1924), Dr. rer. nat.
Präsident der Basler
Chemischen Gesellschaft.
Leiter der
Zentralen Forschung
von Ciba-Geigy AG

Chemie und Basel*

Ch. Tamm

Institut für organische Chemie der Universität Basel, St. Johannis-Ring 15, 4056 Basel

Abstract

During the past 130 years Basel has developed into a centre of chemistry of worldwide importance. Today the chemical companies are blamed for being responsible for the deterioration of the environment. On the other hand, our modern world is completely dependent on their products. The uneasiness and fears of parts of the population towards chemistry are often the result of ignorance and misunderstandings. Chemistry as a science is not well understood. Therefore more information and publicity is needed. In spite of this criticism, the presence of the three big chemical firms, Ciba-Geigy AG., F. Hoffmann-La Roche & Co. AG. and Sandoz AG. is a fundamental economic factor for the city of Basel and the whole region. The history of this development began with the appearance of Paracelsus in 1527 at the University of Basel. The discovery of mauvein, the first synthetic dyestuff by W.H. Perkin in 1856 catalyzed the foundation of several chemical companies in Basel, producing

dyestuffs, mainly by french immigrants. The history of chemistry at the University and of the chemical industry in Basel is described. At the end of the 19th century the diversification of the dyestuff producers was initiated. Only Roche started as a purely pharmaceutical company. – At present the period of rapid growth has probably come to an end. It has been replaced by a phase of consolidation. It is vital to use this period for innovations in research and development in order to be successful also in the future.

Das Wort Chemie ist in Basel und seiner Region – wir verstehen unter ihr die Nordwestschweiz sowie die badische und elsässische Nachbarschaft – wohl bekannt. Es löst mannigfaltigste Assoziationen aus, die oft auch mit starken Emotionen verbunden sind. So redet man von den «Chemischen» und meint die Grossfirmen Ciba-Geigy AG, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG und Sandoz AG. Man ist stolz, dass sie ihren Sitz in unserer Stadt haben, also Basler Firmen sind und dennoch mit der ganzen Welt durch ihr riesiges Netz von wirtschaftlichen

* Vorgetragen am Jubiläumssymposium 75 Jahre Basler Chemische Gesellschaft vom 17. Juni 1982

Beziehungen verbunden, und damit international sind. Gleichzeitig behaftet man sie deswegen mit vielen negativen Eigenschaften der sog. «Multis». Diese chemischen Unternehmen, von denen ein sehr grosser Teil der Bevölkerung der Region direkt oder indirekt lebt, werden einerseits als sozial-fortschrittliche Arbeitgeber gerühmt, andererseits als unerbittliche Rationalisierer von Arbeitsplätzen, z. B. unter dem Stichwort GWA (Gemeinkosten-Wertanalyse), bezeichnet. Ihre Gewinne ermöglichen nicht nur die Auszahlung von Dividenden und Gratifikationen an die Mitarbeiter aller Stufen, sondern sorgen auch für die Ablieferung erklecklicher Steuern an die Staatskasse. Sie erlauben ein Mäzenatentum, das etwa von Beiträgen an neue Uniformen für die Knabemusik bis zu Vergabungen an das Antikenmuseum reicht. Handkehrum sind die Chemie und die chemische Industrie schuld an allem Übel, der Grund für verschlechterte Umweltbedingungen, für die Vergiftung des Bodens. von Gewässern und der Luft. Die gleichen Kritiker – zu ihnen gesellen sich leider oft auch die Massenmedien – empfinden es aber als selbstverständlich, dass der Arzt ihnen bei einer Erkrankung Medikamente verschreibt, welche die gleichen pharmazeutischen Firmen dank ihrer hochqualifizierten Forschung und Entwicklung geschaffen haben. Dass die damit verbundenen enormen finanziellen Aufwendungen auch selber in harter weltweiter Konkurrenz erwirtschaftet werden müssen, wird meist vergessen. Das Beispiel des Arzneimittels lässt sich beliebig durch solche aus dem Bereich der Kunststoffe, Textilfarbstoffe, Agrochemikalien usw. ergänzen. In der zivilisierten Welt ist unser heutiges Leben ohne die Produkte der Chemie kaum mehr denkbar. Theoretisch ist zwar mancher bereit, auf den durch sie ermöglichten Lebensstandard zu verzichten. Mit der praktischen Durchführung beginnen aber meist die Schwierigkeiten!

Das Unbehagen und die Kritik gegenüber der Chemie und der aus ihr hervorgegangenen Technologien, wie auch der Naturwissenschaften allgemein, beruht meist auf Unkenntnis und Missverständnissen. Oft kennen und verstehen die Kritiker das, was Gegenstand ihrer Kritik ist, gar nicht genau. Das ist schlimm, doch schlimmer ist aber, dass sie ihn selber überhaupt nicht kennenlernen wollen. Sie beziehen ihre Informationen aus zweiter oder gar dritter Hand, so dass die Motive der Kritik vorwiegend emotionaler Natur sind. Sie pflegt dann in undifferenzierte Schlagworte auszumünden. Was man nicht versteht ist unheimlich, schafft Ängste und das Gefühl von Machtlosigkeit und damit ist es eo ipso schlecht! Dem Chemiker werden nur unechte Motive unterschoben. Die Wissenschaftler und die industriellen Unternehmen sind an diesem unerfreulichen Sachverhalt allerdings nicht ganz unschuldig, denn sie nehmen ihre Pflicht zur Information der Öffentlichkeit immer noch zu wenig ernst. So sind der Bevölkerung z. B. die vielfältigen Sicherheitsmassnahmen der chemischen Betriebe, die sie auch in ihrem eigenen Interesse durchführen, viel zu wenig bekannt.

Ein wesentlicher Grund für das Unbehagen und die Angst der Allgemeinheit gegenüber der Chemie liegt in der schweren Verständlichkeit der Wissenschaft Chemie. In diesem Saale wissen wir alle, dass die Chemie sich mit der Zusammensetzung und Struktur der Materie sowie ihrer Eigenschaften und Umwandlungen befasst. Wir beobachten Stoffveränderungen in der Natur und im Laboratorium, beschreiben und ordnen sie als makroskopische Erscheinungen der Sinnenwelt. Ein grosser Teil der chemischen Vorgänge verläuft aber in Dimensionen, die der unmittelbaren Beobachtung nicht zugänglich sind. Wir deuten und formulieren alle Wahrnehmungen auf der Ebene atomarer Dimensionen und benutzen dazu eine spezielle Formelsprache, in welche die Eigenschaften der Substanzen und die chemischen Reaktionen übersetzt werden. Dabei besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen der unbelebten Natur (z. B. Mineralien) und Stoffen lebender Organismen. Lebensvorgänge sind ein komplizierter Synergismus von chemischen Reaktionen, physikalischen Strukturen und Topologien in hochorganisierten Systemen. Die abstrakte Formelsprache ist für den Chemiker ein Hilfsmittel, um sich in seiner Wissenschaft kurz und einfach ausdrücken zu können. Diese Dualität von Erkenntnis und Ausdruck ist einer der Gründe, warum selbst der gebildete Laie auch in der Chemiestadt Basel den Zugang zum eigentlichen Wesen der Chemie nur schwer findet.

Trotz dieses Sachverhalts und trotz aller Kritik ist die Chemie, weder als Wirtschaftsfaktor noch als Wissenschaft, von Basel und seiner Region mehr wegzudenken. Im Jahre 1980 waren in der nordwestschweizerischen chemischen Industrie rund 32 000 Personen, worunter ca. 5100 Grenzgänger, tätig. Die Zahl der Hochschul-Chemiker betrug nahezu 2000. Darüber hinaus beschäftigt die Basler Grosschemie in den ausländischen Teilen der Regio Basiliensis weitere 4580 Personen. Im Jahre 1974, dem Höhepunkt der Beschäftigung, waren es sogar etwa 34 700 Arbeitnehmer, der Anteil der Grenzgänger betrug über 5800 Personen. Im Kanton Basel-Stadt allein waren 1980 24 700 Personen (inkl. 4700 Grenzgänger) in der chemischen Industrie tätig. – So fragen wir uns, wie ist es dazu gekommen? Welches sind die Gründe für diese Entwicklung? Um diese Fragen beantworten zu können, müssen wir einen Blick in die Vergangenheit werfen. Im folgenden möchte ich versuchen, die Entwicklung der Chemie in Basel zu skizzieren ohne den Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben. Sie hat sich auf zwei parallelen Wegen vollzogen, an der Universität als Stätte der Lehre und Forschung einerseits und in den industriellen Unternehmen mit ihrer Forschung, Entwicklung und Produktion andererseits. Es wird auch interessant sein, allfällige Wechselwirkungen zwischen diesen beiden Wegen aufzuzeigen.

Es wundert angesichts der über fünfhundertjährigen Geschichte der Universität Basel wohl nicht, dass die Entwicklung an dieser Institution die ältere ist. Sie dürfte mit dem Erscheinen von Theophrastus Bombast von Hohenheim, genannt *Paracelsus* (geboren 1493 in Einsie-

deln als Sohn eines Arztes, Spross eines verarmten schwäbischen Adelsgeschlechts) in Basel 1527 begonnen haben. Er war Arzt und gilt als berühmtester Vertreter der Alchemie. In seinem Andenken verleiht die Schweizerische Chemische Gesellschaft als höchste Ehrung die Paracelsus-Medaille. Paracelsus war ein revolutionärer Geist und durchzog ruhelos ganz Europa. In Basel suchte man einen Stadtarzt und Professor. Nachdem Paracelsus den berühmten Buchdrucker und Verleger Johannes Froben mit einem neuartigen chemischen Präparat geheilt und Erasmus von Rotterdam erfolgreich behandelt hatte, fiel, unterstützt vom Reformator Oekolampad, die Wahl auf ihn, allerdings unter Umgehung der Universitätsbehörden. Er kam von Strassburg und verteilte zur Inaugurierung seiner Lehrtätigkeit der *Intimatio*, ein programmatisches Flugblatt an alle Medizinstudenten, in welchem er sich gegen die herrschende doktrinär-scholastische Auffassung wandte und zur Rückkehr zur Natur und Erfahrung forderte. Die Alchemie als eine der vier Grundsäulen der Medizin fasste Paracelsus als Wissenschaft der biologischen Vorgänge und Herstellung von Heilmitteln auf chemischem Wege auf. Er verwendete Quecksilber-, Antimon- und Arsenverbindungen und wusste kolloidale Gold-, Silber- und Eisenlösungen herzustellen. Paracelsus kann als Vater der Chemotherapie bezeichnet werden. Indem er das Deutsche zur Sprache der Wissenschaft erhob, vollbrachte er ähnlich wie Luther mit seiner Bibelübersetzung eine erstrangige Kulturtat. Er zerwarf sich aber sehr rasch mit den Kollegen an der Universität, den Ärzten und Apothekern der Stadt, bald auch mit den Behörden. Es kam zu seiner öffentlichen Verleumdung. Der sich schwer verletzt führende, cholerische Theophrastus beschimpfte die Regierung und die Gerichte. Einem Haftbefehl entkam er 1528 durch Flucht bei Nacht und Nebel nach Colmar. Voll Unrast zog er noch 13 Jahre durch Europa und starb kaum 48 Jahre alt in Salzburg als verbitterter und enttäuschter Mensch.

Chemie und Physik waren im 16. und 17. Jahrhundert die Domäne der Mediziner. Vorlesungen über diese Wissensgebiete wurden nur sporadisch gehalten. Den ersten eigentlichen Chemiekurs an der Universität Basel führte *Theodor Zwinger (III)* im Jahre 1685 durch. Drei Jahre später veröffentlichte *Samuel Werenfels* (1657–1740), Professor für Logik, dann für Griechisch, Eloquenz und schliesslich für Theologie, die Abhandlung «*Meditatio de atomis*», in der er mit Hilfe von mathematisch-philosophischen Überlegungen die Existenz von Atomen zu beweisen versuchte. Es waren Spekulationen eines Mannes, dessen Vielseitigkeit man nur neidvoll bewundern kann. Seine Anschauungen ebneten der späteren Atomtheorie von Dalton den Weg. Bemerkenswert ist der Arzt, Physiker, Botaniker und Chemiker *Benedikt Staehelin* (1695–1750), der in seiner Arbeit nicht nur über analytische Methoden, sondern auch über Experimentalchemie schreibt. Häufig zitiert er den «*Chymista scepticus*» (The Sceptical Chymist) von Robert Boyle. Von 1801–1814 hielt *Melchior Huber* (1778–1814), Professor für Ge-

schichte, privatim Chemievorlesungen. Er übersetzte das «auf Befehl der französischen Regierung» von Pierre-Auguste Adet verfasste Lehrbuch der Chemie ins Deutsche (Paris 1804). Adet verwendete, beeinflusst von Lavoisier, wie Berzelius die Anfangsbuchstaben der Elemente als deren Symbole, so wie wir sie auch heute noch in unserer Formelsprache benutzen. Zu jener Zeit hatte Antoine-Laurent Lavoisier (1743–1794) endgültig die Herrschaft der Alchemie gebrochen, indem er seine Experimente sehr genau und vor allem quantitativ durch Bestimmung der Gewichtszahlen vor und nach den Versuchen durchführte. Bekanntlich liess ihn Robespierre guillotinierten. («*La République n'a pas besoin de savants*».)

Während des Wirkens von Melchior Huber, nämlich im Jahre 1812, gründete der aus Württemberg stammende Chemiker *Carl Friedrich Renz* zusammen mit dem das französische Bürgerrecht besitzenden Kaufmann *J. J. Schäfer* in Kleinbasel vor dem Riehentor die erste «chemische Fabrike» zur Herstellung von Chemikalien für die Zeugdruckerei (Indienne-Fabriken). Drei Jahre später schied Schäfer aus und Renz stellte das Gesuch, den Betrieb selbständig führen zu dürfen. Unterstützt wurde er durch ein Zeugnis von Prof. Stückelberger, der schrieb: «Da ich Herrn Renz als einen fleissigen und geschickten Chemiker kenne, so erlaube ich mir, denselben in seinem Ansuchen bei hochlöbl. Stadtrat umso eher zu empfehlen, da derselbe durch seine beträchtlichen chemischen Arbeiten keinem Bürger einen Abbruch tut*, sondern einigen durch seine Vorlesungen und Experimente zur Vermehrung der Kenntnisse ihres Berufs nützlich zu sein sich befleissigt». Ende der 1820er Jahre gründete Carl Renz Sohn ein Fabriklein an der Grenzacherstrasse und führte im gleichen Hause, wo *Johann Rudolf Geigy-Gemuseus* sein Materialwarengeschäft gegründet hatte, eine Handlung mit chemischen Präparaten, Farben und Lacken. In der Zwischenzeit wurde an der Universität, aufgrund des neuen Universitätsgesetzes von 1818, das zu ihrer Verstaatlichung führte, ein selbständiger Lehrstuhl für Physik und Chemie geschaffen und 1820 *Peter Merian* (1795–1883) anvertraut. Er baute einen geordneten Chemieunterricht auf und richtete 1823 im Falkensteinerhof am Münsterplatz ein chemisches Labor ein, das 23 Jahre lang seinen Zweck erfüllte. Wegen eines Halsleidens liess er sich ab 1828 durch Christian Friedrich Schönbein, den er aus Paris holte, vertreten. Peter Merian selber wandte sich dann der Geologie und Paläontologie zu, versah von 1847–1866 das Amt des Kanzlers der Universität. Damit war er Präsident sowohl der Kuratel als auch des Erziehungsrats und einer der beiden Bürgermeister. Nachdem er schon seit 1824 dem Grossen Rat angehört hatte, wurde er von 1836 an während 30 Jahren Mitglied des Kleinen Rats. Die Universität und Stadt Basel haben ihm ausserordentlich viel zu verdanken.

* Die Gewerbefreiheit war wegen des Zunftwesens noch stark eingeschränkt.

In jener Zeit, etwa von 1850 an, vollzogen sich in Basel während den nächsten Jahrzehnten tiefgreifende wirtschaftliche, politische und soziale Umwälzungen, wie dies zuvor während Jahrhunderten nicht der Fall gewesen war. Nachdem die Einwohnerzahl während eines halben Jahrtausends ca. 15000 betragen hatte – also auch zur Zeit der Gründung der Universität im Jahre 1460, verdreifachte sie sich bis 1870. Die Stadtbefestigungen wurden niedergelegt. 1844 wurde die Bahnverbindung nach Strassburg erstellt und wenig später (1855) erfolgte der Anschluss an die badische Bahn und die Schweizerische Centralbahn (1858). Einige Jahre zuvor fanden die Wirren statt, welche 1833 zur Kantonstrennung führten. Die Wunden der Stadt waren schwer zu heilen. Auch die Universität war in ihrer Existenz bedroht. Es wäre um ein Haar zur ihrer Schliessung gekommen. Dann aber begann sich die chemische Industrie im Kleinbasel kräftig zu entwickeln. Kurz zuvor, im Jahre 1835, hatte *Christian Friedrich Schönbein* (1799–1868) Peter Merian als Inhaber des Lehrstuhls für Physik und Chemie abgelöst. Er wurde 1852 geteilt. Schönbein behielt die Chemie. Ein selbständiges chemisches Laboratorium wurde eingerichtet, aber immer noch im Falkensteinerhof. In diesem bescheidenen Laboratorium – es war in einer Waschküche – machte der geniale Schönbein Entdeckungen, die dem Basler Chemielehrstuhl Weltruf einbrachten, nämlich des Ozons (1839) und der Schiessbaumwolle (1846)*. Der Basler Zeugwart Valentin Sauerbrey konstruierte ein spezielles Zündnadelgewehr für die Schiessbaumwolle.** Schönbein sah jeden chemischen Vorgang als ein Drama aus verschiedenen Akten, dessen Erforschung unendlich wichtiger sei als die Kenntnis der Produkte. Vor allem beunruhigte ihn die damalige Unkenntnis der Molekülstruktur. «Die zusammengesetzten Körper besitzen Eigenschaften, welche in ihren Bestandteilen durchaus nicht zu entdecken sind». Für Basel setzte sich der leutselige und gesellige, auch kulinarischen Genüssen nicht abholde, aus Schwaben stammende Chemieprofessor mit vollem Herzen ein. Er opponierte in den Jahren 1848–1850 vehement gegen das Projekt einer eidg. Zentralhochschule und verteidigte mit Überzeugung die Erhaltung der Universität Basel. Die Stadt verlieh ihm das Ehrenbürgerrecht. An der Entwicklung der Basler chemischen Industrie hatte Schönbein – ausser als behördlicher Experte – keinen aktiven Anteil. Seine Interessen lagen abseits des Farbstoffgebiets, obwohl zu jener Zeit, im Jahre 1856, der Engländer William Henry Perkin

die epochemachende Entdeckung des violetten Mauveins, des ersten künstlichen Anilinfarbstoffs, machte.

Dies war zwei Jahre bevor A. Couper den Bindungsstrich als Symbol für die chemische Bindung vorschlug und gleichzeitig mit A. Kekulé und A. M. Butlerow die 4-Wertigkeit des Kohlenstoffs postulierte und damit die moderne Strukturlehre begründete. Erst sieben Jahre später, 1865, machte Kekulé den sensationellen Vorschlag der heute noch akzeptierten Strukturformel für Benzol.

Der Entdeckung des Mauveins folgte rasch diejenige des Anilinrots oder Fuchsins durch A. W. Hofmann (1858), das kurz darauf E. Verguin, der Chemiker der französischen Färberei Renard Frères et Franc in Lyon auf anderem Wege herstellte, technisch verwertete und patentieren liess. Wenige Monate später entdeckte J. Gerber-Keller in Dornach bei Mülhausen einen neuen roten Farbstoff, das Azalein, dessen Farbton dem Fuchsin glich. Da das damalige französische Patentgesetz nicht das Verfahren, sondern das Produkt schützte (Stoffpatent), verlor Gerber einen von der Lyoner Fabrik angestregten Prozess. Aufgrund dieses Urteils wanderten er und eine grosse Zahl von französischen Chemikern, begleitet von einem Kapitalstrom, aus, vorwiegend nach dem Grenzort Basel, unter ihnen *J. Gerber, G. Lepetit, Louis* und *Edouard Durand, J. G. Dollfus*. Dieser Vorgang wiederholte sich 1871, als das Elsass dem Deutschen Reich angeschlossen wurde. In Deutschland wurde erst 1877 durch Reichsgesetz der Patentschutz eingeführt, wobei nicht das Produkt, sondern das Verfahren patentierbar war. Die Erhebung von Patentgebühren zwang den Erfinder, das Patent zu verwerten und weiter zu entwickeln. Die Anmeldungen wurden amtlich geprüft. In der Schweiz fehlte bis 1888 jeglicher Patentschutz. Chemische Erfindungen wurden vom ersten Patentgesetz nicht erfasst. Ihre Patentierung wurde erst 1907 möglich. Bis zu diesem Jahre konnte die Basler chemische Industrie ausländische Patente ungehindert nachahmen.

Aufgrund verwandtschaftlicher Beziehungen zu Joseph Renard begann 1859 auch der aus Lyon stammende *Alexander Clavel* als erster in seiner Seidenfärberei an der Unteren Rebgasse in Basel ebenfalls Fuchsin zu produzieren. Louis Durand wurde Chefchemiker des Clavel'schen Betriebs, der aus sanitärischen und feuerpolizeilichen Gründen aus dem Herzen Kleinbasels auf ein Areal zwischen der Klybeckstrasse und dem Unteren Rheinweg verlegt werden musste. 1873 ging die Fabrik in die neu gegründete *Fa. Bindschedler und Busch* über, die der Vorläufer der 1884 gegründeten Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel (CIBA) AG. war. Parallel zu Clavel hatte der Elsässer *Joh. Jakob Müller-Pack* begonnen, in der Geigy'schen Drogenhandel- und Extraktfabrik, die zwischen der Clarastrasse und dem Riehenteich lag, Anilinfarben herzustellen. 1860 gründete er, finanziell durch den Grosskaufmann *Joh. Rud. Geigy-Merian* unterstützt, eine eigene Firma. Er geriet aber bald wegen einer Brunnenverschmutzung durch Arsenik – sie zog einen Prozess nach sich, den er verlor – in Schwierigkei-

* Das Gemisch Schiessbaumwolle-Campher wurde etwa 20 Jahre später in den USA zur industriellen Herstellung des Kunststoffs «Celluloid» verwendet. Cellulosenitrat diente auch als Ausgangsmaterial für die erste Kunstseide (Charbonnetseide).

** Mit dieser Waffe schossen 1847 der Kaiser Alexander von Russland und 1849 auf dem Wilerfeld bei Bern General Dufour. Sie ist samt einer Schachtel Originalpatronen in der Sammlung des Instituts für Organische Chemie der Universität Basel.

ten, worauf 1868 seine Firma von J.R. Geigy-Merian übernommen wurde. Geigy erstellte ein Jahr später auf den Rosentalmatten eine neue Fabrik zur Herstellung von Fuchsin und weiteren Farbstoffen. 1860 wurden noch zwei weitere Farbenfabriken durch Franzosen gegründet, die eine von *Jean Gaspard Dollfus* von Mülhausen, der 1852 in Basel die erste Gasfabrik beim Steinentor eröffnet hatte – sie wurde 1860 vor das St. Johannstor verlegt. Sein Betrieb ging in die spätere *Durand & Huguenin* über, die andere von *Armand Geber* und *Wilhelm Uhlmann*, fusionierte 1898 mit der Gesellschaft für Chemische Industrie.

Nachdem den chemischen Betrieben während Jahrzehnten weder gewerbliche noch gesundheitliche Widerstände erwachsen waren, begannen die Schwierigkeiten in der Firma von Carl Renz Sohn. Renz hatte sie in den Bläsibann unterhalb der Schorenbrücke verlegt. Der Betrieb war aber unordentlich, es kamen Klagen der Nachbarn. Prof. Schönbein musste für die Behörden eine Expertise verfassen, und eine Feuersbrunst hatte nur dank der guten Feuerspritze der benachbarten Geigy'schen Fabrik keine katastrophalen Folgen. Der Regierungsrat erliess ein Gesetz über «feuergefährliche und sonst die Nachbarn und deren Eigentum beschwerende Gewerbe und Einrichtungen». Zu Klagen Anlass gab auch die Anilinfabrikation des Clavel'schen Unternehmens, das sich mitten im Kleinbasel befand, vor allem wegen Schädigung von aufgehängter weisser Wäsche der Anwohner. Aufgrund eines Gutachtens der Professoren Peter Merian und C.F. Schönbein sowie von Prof. Städeler vom Polytechnikum Zürich, verfügte die Regierung 1863 die Stilllegung der Fuchsinproduktion. Bald gaben auch die Fuchsin- und Arsenikabgänge in den Teich (für die Herstellung des Fuchsins wurden 200 kg Arsensäure pro Tag verarbeitet) der Fabrik Müllers wegen Brunnenvergiftungen zu Klagen Anlass, denen der bereits erwähnte Prozess folgte. In diesem «Arsenikprozess» wurden strenge Urteile gefällt. Sie hinterliessen in der Bevölkerung eine begriffliche Angst gegenüber allem «Chemischen». Wichtig war die Stellung der Regierung. Die einfachste Lösung wäre ein Verbot gewesen. Ihre Haltung war aber aufgrund eines Berichts der beigezogenen Experten Prof. Alfred Escher von der Linth aus Zürich, Prof. H. von Fehling aus Stuttgart und dem Industriellen A. Scheurer-Kestner aus Mülhausen vernünftiger und weitsichtiger. Sie verbot die Verwendung von Arsenik und auferlegte allen Farbenfabriken die Erstellung von Rohrleitungen aus Eisen in die Rheinsohle für die Abwässer. Einen interessanten ausführlichen Bericht über die damals gebräuchlichen Verfahren verdanken wir dem «öffentlichen Chemiker» und späteren Universitätsprofessor Christoph Friedrich Goppelsroeder. Bemerkenswert ist auch der Amtsbericht von Dr. Ch. Müller, Dr. C. Bulacher und Dr. F. Goppelsroeder vom 1. August 1866. Darin heisst es: «Es darf wohl füglich eine gewisse Toleranz beansprucht werden, namentlich in Scheidung des mehr oder minder Unangenehmen von dem eigentlich Schädlichen. Es gilt dies

namentlich, wenn in der nähmlichen Entwicklung der Dinge ein Industriezweig auf dem Wege des Fortschritts eine veränderte Gestalt annimmt».

Andererseits veranlasste die Regierung auch hygienische Schutzmassnahmen für die Arbeiter und Sicherheit für die Bevölkerung unter Vermeidung übertriebener und lächerlicher Vorsichtsmassregeln. Es ging ihr nicht um die Unterbindung eines entwicklungsfähigen Wirtschaftszweigs.

Blickt man in die Frühzeit der chemischen Industrie Basels zurück, so fällt auf, dass sich unter den Initianten sehr viele französische Chemiker befanden. Sie hatten, wie bereits dargelegt, Frankreich wegen der ungünstigen Patentsituation verlassen. Die traditionelle Toleranz der Stadt Basel, die schon im 16. Jahrhundert viele Glaubensflüchtlinge aus Flandern, Frankreich und Italien aufgenommen hatte, kam ihnen entgegen. Die früheren Refugianten hatten Basel zu einer blühenden Textil- und Seidenbandindustrie (Passementerie) verholfen. Viele repräsentative Bauten der Stadt waren im 18. Jahrhundert, das bis zu 20 Bandfabriken zählte, durch die «Bändelherren» errichtet worden (z. B. der «Seidenhof» am Blumenrain). Die chemische Industrie begann nun im 19. Jahrhundert die Seidenbandindustrie abzulösen. Ihre Rezession wurde durch eine Umstrukturierung unter Aufnahme neuer Technologien, wie man heute sagen würde, aufgefangen. Den Standort Basel begünstigte auch der Rhein, der damals die industriellen Abwässer mühelos aufnehmen konnte. Auch in der Region hatten die Gewässer der Vogesen und des Schwarzwalds die Ansiedelung von Textilbetrieben und Färbereien begünstigt. Neben der Färberei spielten der Drogenhandel (Färbehölzer und Heilpflanzen), die Apotheke und die Gasfabriken, in denen neben Leuchtgas Teer zur Gewinnung von aromatischen Kohlenwasserstoffen anfielen, eine entscheidende Rolle bei der Entwicklung der chemischen Industrie.

Was hat sich inzwischen bei der Chemie an der Universität abgespielt? Schönbein wirkte bis zu seinem Tode im Jahre 1868. Er veranlasste den Apotheker *Johann Jacob Bernoulli* (1802–1893), Vorlesungen über Pharmazeutische Chemie zu halten, lange bevor ein Lehrstuhl für dieses Fach geschaffen wurde. Bernoulli war Mitbegründer des Schweizerischen Apothekervereins. Nachfolger Schönbeins wurde *Jules Piccard* aus Lausanne (1840–1933), Dozent am Polytechnikum in Zürich. Von 1876–1884 versah er auch das Amt des Kantonschemikers. 1874 wurde die chemische Anstalt in den Ostflügel des neu erstellten Bernoullianums verlegt und ein Unterrichtslaboratorium für 25 Praktikanten eingerichtet. Durch seinen Sinn für die Experimentierkunst und die klaren Vorlesungen schuf Piccard die Grundlagen für eine methodische Ausbildung in Chemie. Seine wissenschaftlichen Interessen waren breit gefächert. Sie betrafen aromatische Verbindungen, Cantharidin, den gelben Farbstoff Chrysin im ätherischen Öl von Pappelknospen, die Chinole, die er entdeckte, und Probleme der Nahrungsmittelchemie. Eine aktive Zusammenarbeit

mit der chemischen Industrie bestand aber nicht. Piccard war ein origineller, sehr künstlerisch veranlagter Mensch, auch Vater von Zwillingen, die beide Physiker wurden, wovon der eine, Auguste, der spätere weltberühmte Stratosphärenflieger und Tiefseeforscher war. Über die Familie Piccard zirkulierten zahlreiche amüsante Anekdoten. 1903 trat Piccard aus gesundheitlichen Gründen zurück. Die Zahl der Praktikanten war unter ihm von ganz wenigen bis auf 75 gestiegen. Neben Piccard wirkte *Christoph Friedrich Goppelsroeder*, (1837–1919), ein Schüler Schönbeins, als Extraordinarius und öffentlicher Chemiker. Während einiger Jahre versah er das Amt des Direktors der Chemieschule Mülhausen. Bekannt wurde er auch durch die Entwicklung der Kapillaranalyse. In dieser Zeit genehmigten die Behörden eine Habilitation und spätere Professur für das neue Fach der physikalischen Chemie für *Georg W. A. Kahlbaum* (1853–1905). Dank der väterlichen chemischen Fabrik in Berlin verzichtete Kahlbaum nicht nur auf die Besoldung, sondern finanzierte auch sein Laboratorium, und seine Familie bedachte die Universität mit Schenkungen und Stiftungen. Kahlbaum beschäftigte sich mit der Bestimmung physikalischer Konstanten, der Destillation von Metallen, entwickelte neue Apparate und verfasste zahlreiche Werke zur Geschichte der Chemie.

In den Zeitabschnitt Piccard, Goppelsroeder und Kahlbaum fällt die Gründung einer weiteren Farbenfabrik durch den Chemiker Alfred Kern aus Bülach und den Financier Edouard Sandoz aus Le Locle im Jahre 1886 auf der Grossbasler Seite des Rheins unter dem Namen *Kern & Sandoz*. Kern war zuvor bei Bindschedler & Busch und Sandoz bei Durand & Huguenin tätig gewesen. Die ersten Produkte der neuen Firma waren Alizarinblau und Auramin. Nach dem Tode von Kern (1893) und dem Ausscheiden von Sandoz aus gesundheitlichen Gründen, wurde die Firma 1895 in die «Aktiengesellschaft Chemische Fabrik vormals Sandoz» umgewandelt. Prof. Robert Gnehm von der ETH wurde zuerst Berater, dann Präsident des Verwaltungsrats.

Fast gleichzeitig erfolgte die Gründung des Unternehmens *Hoffmann, Traub & Co.* Es ging aus dem Handelshaus Bohny, Holliger & Cie hervor, das 1889 an der Grenzacherstrasse ein kleines Labor zur Herstellung von Extrakten, Tinkturen, Leinölfirnis und Bodenwische errichtet hatte und durch den Apotheker *Max Carl Traub* geleitet wurde. 1894 übernahm *Fritz Hoffmann-La Roche* zusammen mit Traub den Betrieb. Letzterer schied zwei Jahre später aus, was zur Gründung der *F. Hoffmann-La Roche & Co.* führte. Kurz zuvor war als praktisch erster Chemiker Dr. *Emil Barel* angestellt worden, der die Firma während seiner 57-jährigen Tätigkeit entscheidend prägte. Von Anfang an konzentrierte sich das Unternehmen auf pharmazeutische Präparate. Das erste war Aiol, ein Wundpulver aus Wismut und Jod. Barel stellte Thiocol (K-Salz der o-Guajakolsulfonsäure) her, das durch Kombination mit einem Orangenschalensirup der Goldenen Apotheke zum Hustenmittel Sirolin entwick-

kelt wurde. Sirolin blieb bis 1963 im Handel! Die Firma geriet bald in finanzielle Schwierigkeiten, Vater Hoffman wollte die pharmazeutischen Abenteuer seines Sohnes nicht mehr finanzieren, das Begehren einer kapitalmässigen Verbindung mit den anderen Basler Chemiefirmen (speziell mit J. R. Geigy) wurde schroff abgewiesen und nie mehr diskutiert. Die Finanzlücke liess sich dann aber anderweitig schliessen. Schon 1896 wurde mit der Fabrikation in Grenzach begonnen.

Tabelle 1: Entwicklung von Bevölkerung und Universität

Jahr	Bevölkerung der Region Basel			Universität	
	Stadt Basel	Kt. BS	Kt. BL	Stud.	Lehrkörper
1850	27 170	29 555	47 885	78 ¹	25
1880	60 550	64 207	59 171	–	–
1888	69 809	73 749	61 941	–	–
1881/92	–	–	–	388	83
1900	107 670	110 720	68 794	525	106
1910	131 060	134 670	76 488	692	106

¹ 1856/57: davon 16 BS, 18 Ausländer, 44 übrige Schweiz, besonders AG, später viele LU

Es ist nicht verwunderlich, dass sich das Erblühen der chemischen Industrie Ende des 19. Jahrhunderts parallel zu einem fast explosionsartigen Wachstum der Bevölkerung der Stadt Basel vollzog (vgl. Tabelle 1). Von 1850 bis 1880 verdoppelte sie sich und erreichte vor 1900 die Grenze von 100 000. Auch die Zahl der Studenten und des Lehrkörpers wuchs in jener Zeit. Trotz dieser Zahlen ist es nicht ganz einfach, sich in die damalige Zeit zurückzusetzen.

Unter Piccard hatte sich der bei der Fa. Geigy tätige aus Ostpreussen stammende Farbstoffchemiker *Rudolf Nietzki* (1847–1917) habilitiert. Wegen Platzmangel siedelte er 1895 mit seinen zahlreichen Doktoranden in die Eisfabrik über, die sich im Kleinbasel zwischen der Mechel'schen Mühle und der Kaserne befand. Nach dem Rücktritt von Piccard wurden 1903 nach langwierigen Verhandlungen die Gesamtleitung der chemischen Anstalt mit der Leitung der anorganischen Abteilung im Bernoullianum, die Extraordinarien *Friedrich Fichter* (1869–1952) und mit der organischen Abteilung in der Eisfabrik *Hans Rupe* (1866–1951) betraut.

Diese räumliche Trennung war auf die Länge unhaltbar. Nietzki arbeitete mit seinen Kollegen Pläne für einen Neubau der Chemischen Anstalt an der Spitalstrasse aus. Sie wurde 1910 bezogen und beherbergt nach einer Renovation und Erweiterung heute das Institut für anorganische Chemie. Bis 1925 war dort auch das Physikalisch-chemische Institut untergebracht. Nietzki führte klassische Untersuchungen über Chinone und Teerfarbstoffe durch und verfasste ein Lehrbuch über die Chemie der organischen Farbstoffe, das Wissenschaft und Technik miteinander in ausgezeichneter Weise verband. Schon

nach einem Jahr musste Nietzki krankheitshalber seinen Rücktritt erklären. Fichter übernahm den neu geschaffenen Lehrstuhl für anorganische Chemie, den er bis 1939 innehatte. Er gewann erstmals Berylliummetall in reiner Form. Sein Hauptarbeitsgebiet war aber die organische Elektrochemie, für die im neuen Institut eine vorbildliche Einrichtung erstellt wurde. Seine Vorlesungen waren klar und humorvoll. Bei den täglichen Rundgängen durch das Laboratorium kontrollierte er das Praktikumsjournal jedes Studenten und schrieb ergänzende Fragen auf. Falsche Antworten bekamen den Vermerk X, was der Grund seines Übernamens «X» bei den Studenten war. Während des ersten Weltkriegs veranlasste er die Gründung der «Helvetica Chimica Acta», deren Redaktion er bis 1948 souverän und mit grosser Akribie führte. Die organische Chemie wurde bis 1932 durch Rupe vertreten, eines Schülers von Adolf von Baeyer, München. Rupe führte erfolgreiche Untersuchungen über isoprenoide Verbindungen – damals Terpene und Campher genannt –, durch, interessierte sich für Fragen der optischen Aktivität und Rotationsdispersion. In seinem Institut herrschte der Geist froher Zusammengehörigkeit, unterstützt durch Laborfeste, Exkursionen und sein Mitmusizieren im chemischen Orchester. Zum Nachfolger von Rupe wurde 1932 *Paul Ruggli* (1884–1945) gewählt. Er war seit 1922 mit einem Lehrauftrag für Farbstoffchemie, Färberei und Zeugdruck betraut gewesen und leitete das Färbereilaboratorium. Seine Forschung galt der Synthese neuer Farbstoffe und heterocyclischer Verbindungen. Das Verdünnungsprinzip zur Schliessung grosser Ringe ist mit seinem Namen verbunden.

Die Regelung der Nachfolge des 1905 im Alter von erst 52 Jahren verstorbenen Professors für physikalische Chemie, Georg Kahlbaum, benötigte 7 Jahre! 1912 ernannte der Regierungsrat *August Leonhard Bernoulli* (1879–1939) zum Vorsteher der nunmehr im Parterre des neuen Chemiegebäudes eingerichteten Anstalt. Sie wechselte 1926 in das Physik-Gebäude an der Klingelbergstrasse, wo sie sich heute noch befindet. Bernoullis Forschungen, in zahlreichen Publikationen niedergelegt, betrafen optische, reaktionskinetische und thermochemische Fragestellungen. Er verstarb 1939. Sein Nachfolger wurde *Werner Kuhn* (1899–1963), der eine sehr aktive, vielseitige Forschungstätigkeit entwickelte und es verstand, immer wieder originelle Lösungen vorzuschlagen. Sein Interesse galt der optischen Aktivität. Mit Hilfe von theoretisch-physikalischen Rechnungen machte er richtige Voraussagen über absolute Konfigurationen. Ferner befasste er sich mit der Gestalt von Fadenmolekülen. Anhand von Modellen mit Polymeren wurden Vorstellungen über das Funktionieren der Muskelkontraktion entwickelt. Die Erforschung der Funktionsweise der Niere erfolgte im Anschluss an Untersuchungen über Theorie und Praxis der Destillation. Isotopentrennungen, insbesondere die Gewinnung von schwerem Wasser D_2O und $H_2^{18}O$ führte er mit Hilfe einer riesigen Kolonne im Treppenhaus des Instituts durch. Erst 64 Jahre alt starb 1963 der geniale Forscher. Die definitive Regelung

seiner Nachfolge erforderte 5 Jahre. Auf die Würdigung meiner noch amtierenden Kollegen möchte ich im folgenden aus verständlichen Gründen verzichten.

Die Pharmazie war erstaunlicherweise bis 1916 nur durch Lektorate vertreten. Dann übernahm *Heinrich Zörnig* (1866–1942) den Lehrauftrag, wurde 5 Jahre später Inhaber des neugegründeten Lehrstuhls, den er bis 1937 innehatte. Zörnig ist der Vater des pharmazeutischen Instituts am Totengässlein und der damit verbundenen umfangreichen Sammlungen. Seine wissenschaftliche Tätigkeit erstreckte sich hauptsächlich auf die Pharmakognosie.

Bei der Betrachtung des universitären Bereichs sind wir unmerklich in die Zeit des 1. Weltkrieges und die Nachkriegszeit geraten. Was hat sich unterdessen im industriellen Sektor abgespielt? In der Tat sehr viel! Die Firmen wuchsen zu Grossunternehmen heran und begannen sich zu Weltkonzernen zu entwickeln. In der Firma Geigy trat 1883 Carl Koechlin-Iselin als erster Vertreter der Familie Koechlin ein. Auch zahlreiche Nachkommen wirkten und wirken in leitenden Stellungen der Firma. Manche stellten sich auch der Universität als Präsident der Kuratel zur Verfügung, eine Tradition, der bis heute nachgelebt wird. Im Jahre 1891 zog sich Rudolf Geigy-Merian von der aktiven Geschäftsleitung zurück. Ihr familiärer Charakter verlangsamte den modernen organisatorischen Aufbau. Alle Farbenfabriken erweiterten ihre Produktion durch die Entwicklung neuer Farbstoffe auch für Wolle und begannen im Ausland Fabrikationsstätten zu eröffnen, aus zollpolitischen Gründen zuerst in Frankreich. Die Fa. Geigy führte noch bis 1914 die Farbholtzextraktion weiter. Entscheidend am Weltruf der Firma Geigy und damit der Basler chemischen Industrie beteiligt war *Traugott Sandmeyer* (1854–1922), wohl einer der bedeutendsten Farbstoffchemiker seiner Zeit. Als Sohn eines Wettinger Seminarlehrers hatte er eine Feinmechanikerlehre absolviert, baute Apparate für das Zürcher Polytechnikum, erlernte autodidaktisch die Chemie, wurde Vorlesungsassistent bei Prof. Victor Meyer, entdeckte das benzolähnliche Thiofen und die nach ihm bekannte Reaktion der Substitution einer aromatischen Aminogruppe durch Halogen oder Nitrogruppe. 1888 engagierte ihn Rudolf Geigy für seine Firma, wo er eine neue Indigosynthese ausarbeitete und zahllose neue Farbstoffverfahren mit entsprechenden Patenten entwickelte. Ein Gesuch Prof. Rupes an das Baudepartement aus dem Jahre 1932, eine Strasse «Sandmeyerstrasse» zu benennen, ist bis heute in den behördlichen Schubladen versandet. Sandmeyer ist trotz allen Erfolgen immer ein bescheidener, von überlegenem Charme und zurückhaltendem Humor getragener Mensch geblieben. Die indigoiden Küpenfarbstoffe wurden bei der Ciba durch Gadiant Engi weiter entwickelt. Sie waren nicht nur ein wissenschaftlicher, sondern auch ein grosser kommerzieller Erfolg. Im Zusammenhang mit dieser Farbstoffreihe wurde erstmals der Name CIBA verwendet, der dann zur Firmenbezeichnung wurde.

Der Erste Weltkrieg bedeutete auch für die chemische Industrie eine tiefgreifende Zäsur. Der Rohstoffmangel zwang zur Ausarbeitung neuer synthetischer Verfahren. Ein Kuriosum: Geigy entwickelte den feldgrauen Farbstoff für die Uniformen der Schweizer Armee. Nach dem Krieg setzte weltweit eine Konzentrationsbewegung bei den Firmen ein. Sie machte sich auch in den Farbstofffabriken Basels bemerkbar. Im Blick auf die ausländischen Konkurrenten schlossen sich Ciba, Geigy und Sandoz 1918 zu einer Interessengemeinschaft zusammen. Obwohl auf 50 Jahre unkündbar, wurde sie nach 33jähriger Dauer aufgelöst. Der Vertrag sah die Aufteilung der vereinigten Bruttoergebnisse der drei Firmen nach festen Quoten vor, wobei ihre Selbständigkeit gewahrt blieb. Zur Einführung einer Vermögensgemeinschaft, die unweigerlich zur Fusion geführt hätte, kam es allerdings nicht. Von den dreissiger Jahren an mussten aber Ciba und Sandoz immer grösser werdende Ausgleichszahlungen an Geigy leisten. So kam es schliesslich nach Verhandlungen in den Jahren 1947 und 1948, Einsetzen eines Schiedsgerichts und zweijährigem Prozess 1950 zur Auflösung der Interessengemeinschaft. Sicher waren auch die verschiedenen Organisationsstrukturen der drei Firmen (z. B. Geigy als Familienunternehmen) der IG nicht förderlich gewesen. Nach aussen trat die Basler Gruppe in der Angelegenheit des internationalen Farbstoffkartells (1929–1939) geeint auf. Eine Folge der Basler Interessengemeinschaft war der Ausbau gemeinsamer Auslandwerke für die Farbstoffproduktion (z. B. Clayton Aniline Co. Ltd., Manchester, Cincinnati Chemical Works Inc., Toms River, N. J., Società Bergamasca per l'Industria Chimica, Seriate.)

Die *Ciba* hatte schon 1889 als erstes Unternehmen mit Arzneimittelherstellung begonnen und die *Ciba-Geigy* ist heute die drittgrösste Pharma-Firma der Welt. Eines der ersten Präparate war Vioform (1899). Mit Coramin schuf Max Hartmann 1918 ein hervorragendes kreislaufwirksames Mittel und 20 Jahre später mit Cibazol das damals beste Sulfonamid. In den Dreissiger Jahren begannen in Zusammenarbeit mit der ETH Zürich die Forschungen über die Sexualhormone, später mit Prof. Reichstein über die Corticosteroide. Es folgte der Einstieg in das Gebiet der Antibiotica, die in die Biotechnologie überleitete. Die Herstellung von Textilhilfsprodukten hatte schon 1928, diejenige von Kunststoffen mit den epochemachenden Erfindungen der Epoxyharze (Araldit) 1933 begonnen. Nach dem Krieg nahmen die Produktion von Schädlingsbekämpfungsmitteln und das Abenteuer der Photochemie ihren Anfang. Der galenische Teil der Pharmaproduktion wurde nach Stein im Kt. AG verlegt.

Die Firma *Sandoz* vollzog ihre erste Diversifikation 1917 mit der Gründung einer pharmazeutischen Forschungsabteilung, mit deren Leitung Prof. A. Stoll betraut wurde. Mit der Wahl der Mutterkorn-Alkaloide als erstes Thema hatte er eine äusserst glückliche Hand. Die aus dem Mutterkornpilz gewonnenen Stoffe und ihre Abwandlungsprodukte sind heute noch ein integraler

Bestandteil der pharmazeutischen Produkte der Firma. Zu ihnen gesellten sich die herzaktiven Glykoside, nach dem Zweiten Weltkrieg psychotrope Stoffe, Peptidhormone und weitere synthetische Wirkstoffe. Mit dem Gebiet der Textilhilfsmittel wurde 1929 begonnen und Ende der dreissiger Jahre wurde auch eine agrochemische Abteilung eröffnet. Mit der Übernahme der Wander AG. Bern im Jahre 1967 engagierte sich die Firma auf dem Sektor Ernährung. Zwei Jahre später wurde die benachbarte Farbstofffabrik Durand & Huguenin übernommen. In Muttenz waren neue Produktionsstätten entstanden. *Geigy* nahm die Forschung auf dem Nichtfarbstoffgebiet erst 1930 auf, zunächst zur Entwicklung von Textilveredelungsprodukten. Sie führte zu Mottenschutzmitteln für Wolle und leitete 1935 zum Studium der Schädlingsbekämpfung über. 1939 entdeckte *Paul Müller* die Wirkung von DDT, wofür er 1948 den Nobelpreis für Physiologie und Medizin erhielt. Der Einstieg in das Gebiet der Pharmazeutika erfolgte 1939, wobei der Erfolg sehr rasch eintrat (z. B. Butazolidin). *Geigy* wandelte sich seit Ende der dreissiger Jahre von einem Fabrikations- und Exportunternehmen einfacher Struktur in einen Konzern um, der sich in den fünfziger Jahren konsolidierte. In der Region wurde das Werk in Grenzach erweitert. Kaum hatte sich die Firma Ende 1967 eine neue Organisation und Sparten, Regionen und Funktionen gegeben, ergriff im Jahre 1968 der Studentenunruhen auch die Basler Chemiefirmen, insbesondere *Ciba* und *Geigy*, eine gewisse Unruhe. Der Fusions-Bazillus wurde virulent. Nach den ersten Gesprächen über Möglichkeiten der Zusammenarbeit in der Forschung vergingen 2½ Jahre, angefüllt mit intensiven Abklärungen und Verhandlungen, bis die Fusion zur *Ciba-Geigy AG.* im Oktober 1970 rechtlich vollzogen war. Inzwischen hatte *Geigy* die *Ciba* umsatzmässig überflügelt. Die Art der Berechnung war allerdings nicht unangefochten. Die Fusion dürfte die grösste Umstrukturierung dieser Art in der Wirtschaftsgeschichte der Schweiz darstellen, eine Operation, die nicht frei von Emotionen war, deren Nachwirkungen noch heute spürbar sind.

Auch die *F. Hoffmann-La Roche & Co.* entwickelte sich nach dem Ersten Weltkrieg rasch zu einem Weltkonzern. 1920 starb ihr Gründer und *Barell* wurde Generaldirektor. Er war ein dynamischer Unternehmer, der von unten bis oben ein hartes Regime führte. 1933 wurde *Saridon* eingeführt, dessen Wirksubstanz Isopropylantipyryl auf *Dr. H. Stenzl* zurückgeht. Nach seiner Entlassung trat *Stenzl* bei *Geigy* ein und fand *Butazolidin*! Im gleichen Jahre synthetisierte *Reichstein* Vitamin C, dessen Produktion in grosstechnischem Massstab von *Roche* aufgenommen wurde. Die Vitamin A-Synthese von *Otto Isler* 1946 ist ein weiterer Markstein in der Entwicklung des Vitamingebiets. Es folgten die Sulfonamide; in *Nutley*, N. J., wurden die Benzodiazepine *Librium*, *Valium* usw. gefunden. Noch vor dem Krieg setzte die Firma mit dem Verwaltungsgebäude von *Otto R. Salvisberg* auch markante architektonische Akzente. Mit der Übernahme von *Givaudan SA.* in den Jahren 1963/64 fand der Ein-

stieg in das Gebiet der Riechstoffe und Aromen statt. Die regionalen Produktionsstätten wurden vor allem durch das Werk in Sisseln erweitert.

Alle Firmen veränderten in den vergangenen Jahrzehnten ihr Gesicht in Basel durch die Erstellung neuer markanter Bauten.

Bemerkenswert ist auch die Hinwendung zur biologischen Forschung, die durch die Gründung von speziellen Instituten (Friedrich-Miescher Institut der Ciba-Geigy, Institut für Immunologie der Roche) unterstrichen wurde.

Als Prof. Ruggli schon 1945 starb, wurde der Lehrstuhl in zwei Ordinariate aufgeteilt. Mit dem einen für organische Chemie wurde *Tadeus Reichstein* (geb. 1897), der 1938 von der ETH Zürich einem Ruf in die Pharmazeutische Anstalt am Totengässlein gefolgt war, betraut. (Seine Nachfolger für pharmazeutische Chemie waren von 1950 bis 1953 *Théodore Posternak* (1903–1982) und von (1953–1979) *Kuno Meyer* (geb. 1914).) Das andere Ordinariat für Farbstoffchemie übernahm *Robert Wizinger* (1896–1973). Gleichzeitig wurde mit Hilfe der chemischen Industrie ein neues Institut für Farbstoffchemie an der St. Johannis-Vorstadt geschaffen. Reichstein befasste sich mit der Erforschung der Nebennierenrinden-Hormone, wofür er 1952 den Nobelpreis für Physiologie und Medizin erhielt, später mit den herzwirksamen Glykosiden und Aglykonen. Auf seine Initiative geht die Errichtung des neuen Instituts für Organische Chemie am St. Johannis-Ring zurück, das 1952 eingeweiht wurde. Wizinger interessierte sich vor allem für Probleme von Farbe und Konstitution. Er verstand es, spannende Vorträge über die Geschichte der Chemie zu halten.

Nachfolger von Friedrich Fichter auf dem Lehrstuhl für anorganische Chemie wurde 1947 *Hans Erlenmeyer* (1900–1967), der Grenzgebiete der anorganischen Chemie und Metallkomplexe mit organischen Liganden bearbeitete. Erlenmeyer ist uns auch als vielseitig interessierte, kultivierte Persönlichkeit in Erinnerung. Er verstarb 1967.

Aus Zeitgründen ist es leider nicht möglich gewesen, die zahlreichen weiteren Dozenten (a. o. Professoren, Privatdozenten und Lektoren), welche die Lehre und Forschung an der Universität ergänzt und bereichert haben, namentlich zu erwähnen.

Mit der Eröffnung des Biozentrums im Jahre 1970 erweiterte die Universität das Spektrum der chemischen Fächer und der Biologie in signifikanter Weise.

Die Beziehungen zwischen der Universität und der chemischen Industrie waren im vergangenen Jahrhundert sehr lose. Die Existenz der Universität spielte bei der Gründung der chemischen Fabriken in Basel keine direkte Rolle. Auch fand keine wissenschaftliche Zusammenarbeit statt. Für die Basler Chemiker waren die deutschen Universitäten und das 1855 gegründete Eidg. Polytechnikum in Zürich die hauptsächlichsten Ausbildungszentren. Die Situation änderte sich nach der Jahrhundertwende. Die Zahl der Chemiestudenten, die später in der Industrie tätig wurden, nahm an der Universität

Basel rasch zu. Wissenschaftliche Kontakte zur Industrie wurden geknüpft. Innerhalb der Firmen erfuhr nach dem Zweiten Weltkrieg unter amerikanischem Einfluss das klösterliche Leben der Forschungschemiker eine Lockerung. Die Pharmaforschung führte auch zu intensiveren Beziehungen mit den Universitätskliniken und den Instituten der biologisch-medizinischen Grundlagenforschung. Anlässlich der 500-Jahrfeier der Universität im Jahre 1960 steuerten die Chemiefirmen namhafte Beiträge zur Äufnung des Fonds für Lehre und Forschung an der Hochschule bei.

Das Verhältnis der Chemiefirmen zum Staat gestaltete sich durch die Erfordernisse des Umweltschutzes in den letzten Jahren enger und führte mit der Gründung der Pro Rheno AG. und ganz kürzlich der ARA Hünningen zu einer Partnerschaft bei der Abwasserreinigung. Diese wird sich ohne Zweifel zur Lösung weiterer ökologischer Probleme intensivieren müssen. Industrielle Giftstoffe hatten schon wie erwähnt im vergangenen Jahrhundert die Umgebung beeinträchtigt. Doch waren ihre Quantität und die Bevölkerungsdichte damals viel geringer. Andererseits lassen sich heute Verunreinigungen durch eine hochentwickelte Analytik viel früher und besser erfassen.

Wir sind unversehens bei der Gegenwart angelangt. Wie wird es wohl weitergehen? Die Zeiten des raschen Wachstums der chemischen Industrie in unserer Region dürften vorbei sein, einerseits wegen der Enge der örtlichen Verhältnisse, andererseits aus weltwirtschaftlichen Gründen. Wir befinden uns in einer Phase der Konsolidierung. Sie darf aber meines Erachtens keinesfalls zu einer Redimensionierung zentraler Aktivitäten führen. Ich meine damit vor allem die Leitungsfunktion der Konzerne sowie die Forschung und Entwicklung. Ein Abbau der innovativen Kapazitäten wird unweigerlich zum wirtschaftlichen Niedergang führen. Die Firmen leben heute von den Erfindungen von gestern. Die Sicherung der Zukunft beruht auf den Innovationen in Forschung und Entwicklung von heute. Andernfalls wird sich das Drama der schweizerischen Uhrenindustrie wiederholen. Die Chemie der vergangenen Jahre ist einerseits durch die Erweiterung und Verfeinerung leistungsfähiger physikalischer Methoden und andererseits durch Fragestellungen der Biologie und die technischen Möglichkeiten, welche die Mikrobiologie eröffnet hat (Gen- und Biotechnologie) stark beeinflusst worden. Ohne Zweifel werden sich diese Einflüsse in der Zukunft verstärken. Nachdem früher Forschungsergebnisse eher das Werk einzelner Forscher waren, sind sie heute das Resultat einer interdisziplinären Zusammenarbeit, die sich in der Industrie auch auf die Entwicklung und Produktion erstreckt. Qualifizierte Arbeit kann aber nur in einem humanen und stimulierenden Arbeitsklima geleistet werden! Unser kleines Land benötigt auch das Zusammenstehen von Hochschulen und Industrie durch Austausch von Erfahrungen und Ergebnissen, wobei die Universität sich einerseits auf die Grundlagenforschung konzentrieren muss und andererseits für eine hohe Quali-

tät in der Ausbildung der angehenden Chemiker zu sorgen hat.

Die Chemie als Wissenschaft ist neutral und wertfrei. Ihre Anwendung ist aber eine moralische Aktivität mit entsprechender Verantwortung. Deshalb sind bei jeder Handlung Nutzen und Schaden gründlich abzuwägen, wobei in der Industrie wirtschaftliche Interessen nicht einziges Kriterium sein dürfen. Wenn jeder von uns dieser Sorgfaltspflicht ehrlich nachkommt und die chemischen Unternehmen nach diesen Prinzipien handeln, sollten sie die Bevölkerung darüber vermehrt informieren. Die Firmen wie auch die Universität müssen sich nicht scheuen, in dieser Beziehung eine viel aktivere Informationspolitik zu treiben und sollten sich nicht nur defensiv verhalten, denn die Chemie hat für Basel und seine Region auch in Zukunft eine wichtige Aufgabe zu erfüllen.

Herrn Prof. Dr. T. Studer, Betriebswirtschaftliches Institut der Universität Basel, danke ich für die statistischen Angaben, den Herren Drs. K. Menzi, Ciba-Geigy AG., Basel, und B. Prijs, Basel, für wertvolle Hinweise.

Literatur

- 1 Paul Koelner: Aus der Frühzeit der chemischen Industrie Basels, Verlag Birkhäuser, Basel 1937.
- 2 A. Bürgin: Geschichte des Geigy-Unternehmens von 1758 bis 1939, Veröffentlichung zum 200jährigen Bestehen des Geigy-Unternehmens 1958.
- 3 Geigy heute, Jubiläumsschrift zum 200jährigen Bestehen des Geigy-Unternehmens 1958.
- 4 Herkunft und Gestalt der Industriellen Chemie in Basel. Herausgegeben von der Ciba aus Anlass ihres 75jährigen Bestehens als Aktiengesellschaft, Urs Graf-Verlag, Olten und Lausanne 1959.
- 5 Beiträge zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik in Basel. Herausgegeben von der Ciba aus Anlass ihres 75jährigen Bestehens als Aktiengesellschaft, Urs Graf-Verlag, Olten und Lausanne 1959.
- 6 Edgar Bonjour: Die Universität Basel von den Anfängen bis zur Gegenwart 1460–1960. Verlag Helbing & Lichtenhahn, Basel 1960.
- 7 Professoren der Universität Basel aus Fünf Jahrhunderten, Bildnisse und Würdigungen. Herausgegeben von Andreas Staehelin, Verlag Friedrich Reinhardt AG, Basel 1960.
- 8 75 Jahre Sandoz, 1961.
- 9 3mal 25 Jahre, Fragmente aus der Roche-Geschichte, Juni 1971.
- 10 B. Prijs. Aus der Reihe der Publikationen über Chemiker in Basel, aus dem Hause Auer Bittmann Soulié AG, Basel.

Der Januskopf der Chemie: Eine Herausforderung für den Chemiker*

Alfred Pletscher

Departement Forschung, Kantonsspital, Hebelstr. 20, 4031 Basel

Abstract

Chemistry has made many essential contributions to human society, for instance in the fields of health, nutrition, cosmetics, dyes, energy, safety and the protection of the environment. However, this progress has also had negative consequences. Examples of this include side effects of drugs, drug abuse and addiction, toxic residues in food, environmental pollution and occupational toxins. The profession of chemistry, due to its spectacular progress, has reached a crisis of identity. Fundamental and practical breakthroughs are now less frequent and other disciplines have taken over the traditional functions of chemistry. The status of chemists in the pharmaceutical and chemical industry has undergone a change. However, the knowledge of the structure of a molecule and its transformations, specific attributes of chemistry, cannot be dispensed with. Further creative achievements of a fundamental and practical nature are to be expected. There is a shift towards the interdisciplinary level where the chemist has a responsibility for promoting «molecular thinking». The ambivalence of chemistry is a challenge to the chemist. However, conditions are favourable for him to cope successfully with the problems of his discipline with regard to society and professional identity.

1. Prolog

Die Forschung besitzt ein doppeltes Gesicht: Die aus ihr hervorgehenden Erkenntnisse sind zwar wertmässig neutral, d. h. weder gut noch böse, ihre Anwendung hingegen kann sowohl zu positiven wie zu negativen Folgen für die Menschheit führen. Diese Ambivalenz manifestierte sich bereits, nachdem Prometheus den Menschen das Feuer

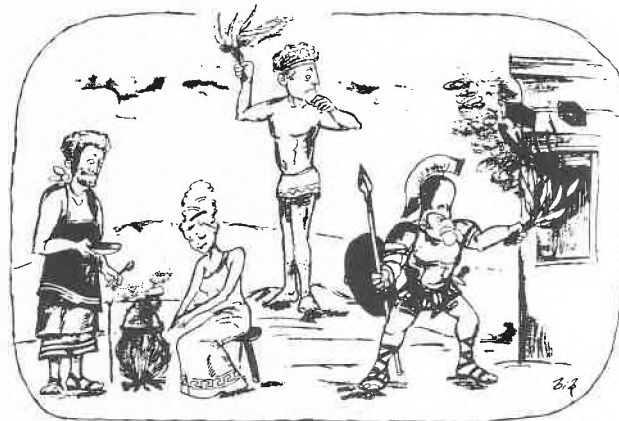


Abb. 1

* Vortrag, gehalten am Jubiläumssymposium 75 Jahre Basler Chemische Gesellschaft vom 17. Juni 1982.

gebracht hatte (Abb. 1), und ist im Zuge der gewaltigen Entwicklung der Forschung nach dem zweiten Weltkrieg besonders augenfällig geworden. Verstärkt wurde sie durch Betonung, ja durch eigentliches Hochspielen der negativen Aspekte der Forschung. Die Chemie steht im Zentrum solcher Diskussionen und Angriffe, wodurch sich ihr Image in den letzten Jahren wesentlich verschlechtert hat.

Das doppelte Gesicht der Chemie ist aber auch durch Wandlungen in ihr selbst bedingt. Dabei spielen die grossen Fortschritte der Chemie eine Rolle, welche durch Mitwirken von Nachbardisziplinen zustande gekommen sind. Sie haben die Chemie an den Rand einer Identitätskrise gebracht.

Die folgenden Ausführungen befassen sich mit dem doppelten Gesicht der modernen Chemie, welches diese in den Augen der heutigen Gesellschaft, aber auch vieler in diesem Fach Tätigen besitzt. Es soll dann versucht werden aufzuzeigen, dass sich gerade daraus eine Herausforderung für den Chemiker ergibt.

2. Chemie und Gesellschaft

2.1. Das positive Gesicht

Es kann wohl niemand, der die Werthaltung unseres Kulturkreises anerkennt, bona fide bezweifeln, dass die Chemie wesentliche positive Beiträge für unsere Gesellschaft geleistet hat. Dies sei an einigen Beispielen dargelegt.

Im Bereich der *Gesundheit* haben chemische Produkte, d. h. Medikamente, gewisse Krankheitsgruppen und Strukturen im Gesundheitswesen günstig beeinflusst, obwohl ihr Einfluss auf die allgemeine Sterblichkeit umstritten ist [1]. So bewirkte die Einführung der anti-

bakteriellen Chemotherapeutika inklusive Antibiotika eine Abnahme von Sterblichkeit und Krankheitshäufigkeit (Morbidität) von Infektionskrankheiten (z. B. Tuberkulose, Pneumonie, Syphilis) in verschiedenen Altersgruppen, obwohl gewisse Krankheiten schon vor der Einführung dieser Medikamente aus anderen Gründen (Verbesserung der hygienischen und der Ernährungsverhältnisse, Erhöhung des Lebensstandards usw.) in stetem Rückgang begriffen waren. Abb. 2 zeigt dies am Beispiel der Sterblichkeit der Tuberkulose für die männliche Bevölkerung von England und Wales. Die Verhältnisse für die weibliche Bevölkerung sind ähnlich [2, 3, 4]. Nach neueren Untersuchungen aus USA und der Schweiz hat auch die Mortalität an cerebrovaskulären Affektionen und möglicherweise an Herzinfarkt abgenommen. Die wirksame Behandlung des hohen Blutdrucks scheint an diesem Rückgang massgeblich beteiligt zu sein, wobei Medikamente einen wesentlichen Beitrag leisteten [5, 6, 7]. Unter den Arzneimitteln mit grossen sozialen Auswirkungen sind ferner die modernen Neuro-Psychopharmaka zu nennen. Sie haben das Antlitz unserer psychiatrischen Institutionen und die Behandlung der psychisch Kranken radikal verändert. Die durch moderne Medikamente (Neuroleptika, Antidepressiva, Tranquillizer) ermöglichte ambulante Betreuung vermag oft auch schwer psychisch Kranken die Selbstkontrolle über krankheitsbedingte Verhaltensstörungen soweit zurückzugeben, dass eine Internierung nicht mehr nötig ist und sie in Familie und Beruf zurückkehren können [1, 8] (Abb. 3). Schlussendlich hatten auch die modernen Kontrazeptiva einen Einfluss auf die Gesellschaft. So schreibt M. F. Perutz: «Women's liberation could not have succeeded, if science had not provided them with contraception and household technology» [9].

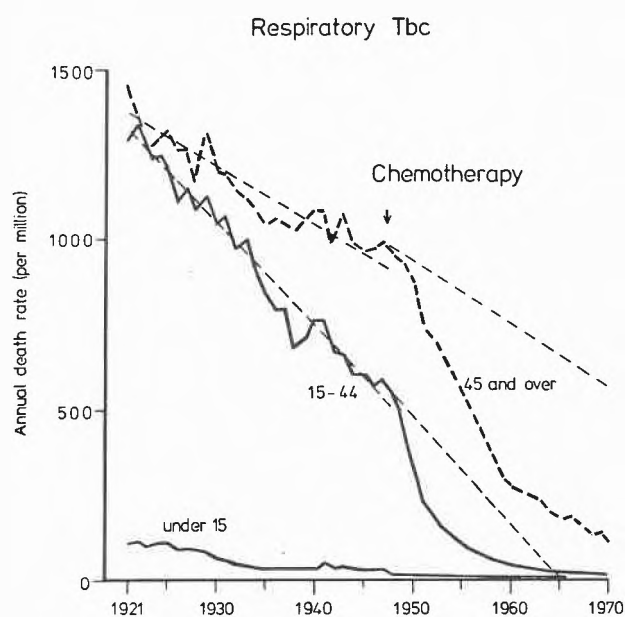


Abb. 2: Mc Keown. The role of medicine, dream, mirage or nemesis?

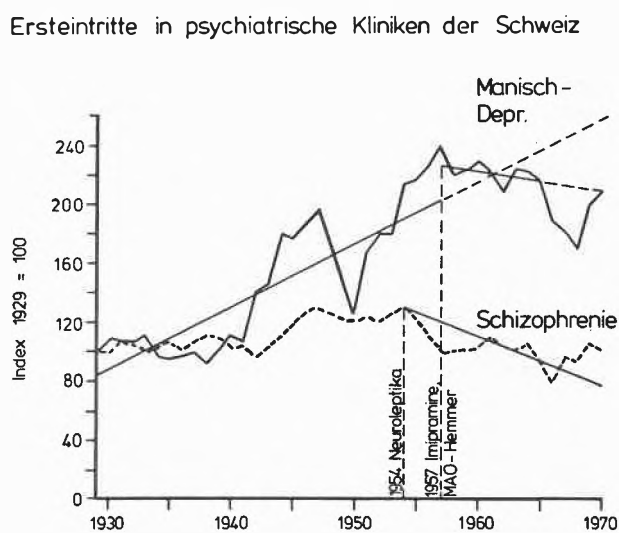


Abb. 3: Brand M. et al. Vom Elektroschock zum Antidepressivum

Nebenbei sei bemerkt, dass in bezug auf die erwähnten und andere Gebiete Durchbrüche und wichtige Beiträge aus der «Basler Chemie» stammen. Diese hatten auch Auswirkungen für die Entwicklungsländer. Erwähnt sei nur das brennende Problem der als Folge von Vitamin A-Mangel auftretenden Blindheit und die Möglichkeit ihrer Bekämpfung durch synthetisches Vitamin A.

Auch im Sektor *Ernährung* hat die Chemie einen wesentlichen Beitrag geleistet. Man denke z. B. an die industrielle Produktion von Nahrungs- und Futtermitteln oder an synthetischen, stickstoffhaltigen Dünger, der eine verbesserte Versorgung der Bevölkerung mit Nahrungsmitteln erlaubt. Die natürliche Düngung allein könnte diese – in Europa zum Beispiel – nicht mehr sicherstellen [10]. Ferner schützt die chemische Schädlingsbekämpfung die Nutzpflanzen vor Schadinsekten und Pflanzenkrankheiten, die Nutztiere vor Parasiten und hilft bei der Bekämpfung der Ratten, durch die jährlich weltweit ca. 40 Mio. Tonnen Nahrungsmittel für 150 Mio. Menschen verloren gehen [11]. Nicht minder ist der Beitrag der Chemie zur Unkrautvertilgung, deren Einsatz eine erhebliche Verbesserung in der Bewirtschaftung des Bodens brachte. Durch Futter- und Nahrungsmittelzusätze, die dank der synthetischen Chemie in grossen Mengen zugänglich sind, – man denke etwa an Vitamine und gewisse Aminosäuren – wurde auch die Intensivierung der Fleischproduktion ermöglicht, und durch Konservierungsmittel konnten grosse Mengen von Nahrungsmitteln vor dem Verderben bewahrt werden. Auch diese Fortschritte kamen u. a. den Entwicklungsländern zugute. So ist z. B. in Indien, wo es seit dem Krieg zu einem 70%igen Anstieg der Bevölkerung kam, die Menge Nahrungsgetreide, welche pro Kopf produziert wird und zur Verfügung steht, von 134 kg (1950–1951) auf 180 kg (1975–1976) gestiegen [12]. Zahlreiche weitere Beispiele ähnlicher Art liessen sich anführen, wobei allerdings die Produkte der Chemie zwar massgebend, aber nicht allein am Fortschritt beteiligt waren.

Die Chemie leistete nun aber nicht nur wesentliche Beiträge auf Gebieten, welche für Gesundheit und Überleben von Bedeutung sind. Sie ist auch dem Bedürfnis der Menschen nach *Verschönerung* und *Luxus* nachgekommen. Erwähnt seien die mannigfaltigen synthetischen Textil-, Lebensmittel- und anderen Farbstoffe, die qualitativ sehr guten synthetischen Riechstoffe, die künstlichen Aromen usw. Zugegeben, solche Produkte sind kaum lebensnotwendig. Ihnen deshalb eine Daseinsberechtigung abzusprechen, schiene mir aber übertrieben. Ist das Streben der menschlichen Gesellschaft nach Verschönerung und Luxus nicht eine Jahrtausende alte Realität, die man mit den schönsten Ideologien nicht aus der Welt schaffen kann und – sofern gewisse Grenzen nicht überschritten werden – auch nicht soll?

Die Liste der Beiträge der Chemie für die menschliche Gesellschaft ist damit bei weitem nicht erschöpft. So kommt ihr eine wichtige Funktion bei der *Erschliessung* und *Herstellung* von *Energieträgern* (z. B. aus Erdöl) zu.

Sie leistet auch ihren Beitrag zur *Energieeinsparung*, indem sie z. B. energiefreundliche Materialien (Isolationsmaterial usw.) produziert und energiesparende Herstellungsverfahren ermöglicht. Im weiteren dient die Chemie der *Sicherheit*: man denke an Feuerlöschmittel, Brand- und Unfallschutz durch Spezialkunststoffe, Sicherheitsfarben, Bremsflüssigkeiten usw. Ja selbst im *Umweltschutz* kommen der Chemie Funktionen zu, z. B. bei der Abwasserreinigung sowie der Beseitigung und dem Recycling von Abfällen. Dazu gehört auch die Schonung unserer natürlichen Reserven durch Bereitstellung von synthetischen Ersatzstoffen (Polymeren usw.).

2.2. Das negative Gesicht

Da Fortschritt Risiko bedeutet, blieben auch auf dem Gebiet der Chemie negative Folgen nicht aus.

Auf dem Sektor *Gesundheit* haben die unerwünschten Nebenwirkungen der Arzneimittel ernste Probleme gebracht. Das Auftreten von Nebenwirkungen ist allerdings nicht neu, sie waren schon immer eine Begleiterscheinung wirksamer medikamentöser Therapie. Hingegen kommt dem Problem heute ein erhöhter Stellenwert zu. Verschiedene neuere Arbeiten zeigen, dass Komplikationen durch Arzneimittel-Nebenwirkungen sowie Spitalerweisungen wegen solcher Komplikationen zugenommen haben. Meist handelt es sich allerdings um reversible Schädigungen, jedoch gibt es auch Fälle mit tödlichem Ausgang [13, 14, 15, 16]. Tabelle 1 zeigt als Beispiel eine Untersuchung über iatrogene (durch ärztli-

Tabelle 1: Hospital interventions leading to iatrogenic complications

Type of intervention	Complications	
	No.	% Major
Drugs	208	19
Nitrates	26	15
Digoxin	15	33
Lidocaine	15	13
Aminophylline	15	7
Quinidine / Disopyramide / Procainamide	13	15
Heparin / Warfarin	13	54
Penicillins	10	10
Benzodiazepines	10	0
Antihypertensives	10	30
Propranolol	9	44
Other and Multiple	72	15
Diagnostic and therapeutic procedures	175	28
Cardiac Catheterization	45	–
Intravenous Therapy	34	–
Urinary-Tract Catheterization	10	–
Other	86	–
Miscellaneous	114	21
Falls	35	–
Other	79	–
Total complications	497	22

Steel K. et al: NEJM 304. 639 (1981).

che Behandlung und Hospitalisation verursachte) Nebenwirkungen in einem nicht selektionierten Kollektiv von 815 Patienten des Boston University Medical Centers. Es ist ersichtlich, dass dabei Medikamente in wesentlichem Masse beteiligt waren.

Auch andere, die Gesundheit beeinträchtigende Einwirkungen gehen zum Teil auf das Konto der Chemie. Erwähnt seien Schädigungen akuter und chronischer Natur durch mannigfaltige, in Beruf und Alltag vorkommende chemische Substanzen (Allergene, Reizstoffe usw.).

Ein weiteres Problem, welches die Öffentlichkeit heute stark beschäftigt, ist die Zunahme des Missbrauchs von Medikamenten, inklusive der Medikamentensucht. Die Probleme hängen zwar teilweise mit der Verfügbarkeit zahlreicher moderner Medikamente (z. B. Analgetika, Analgetika-Kombinationen, Psychopharmaka) zusammen. Daneben gibt es aber andere Gründe. So besteht ja heute auch ein vermehrtes Abusus- und Suchtproblem bezüglich schon lange erhältlicher Drogen und Medikamente, z. B. Haschisch, Opium, Cocain, Morphin, Heroin. Den gegenwärtigen Abusus- und Suchtproblemen liegen vielmehr vor allem psychosoziale Ursachen zugrunde, auf die hier nicht eingegangen werden kann.

Schlussendlich ist eine andere unerwünschte Folge moderner Arzneimittel die Resistenzentwicklung von Bakterien (Hospitalismus) und Parasiten (Malaria-Resistenz) gegen Chemotherapeutika, inkl. Antibiotika. Die Diskussion der sich daraus ergebenden Probleme würde aber den Rahmen dieses Referates übersteigen.

Auch die Verbesserung der *Ernährungslage*, zu welcher die Chemie einen wesentlichen Beitrag geleistet hat, ging mit negativen Folgen einher. So werden z. B. den Böden durch die intensive Bebauung, welche zu einer sich wirtschaftlich lohnenden Weizenernte von 44 Doppelzentnern pro Hektare (mitteleuropäischer Durchschnitt) führt, 100 kg/ha Stickstoff entzogen [17]. Sofern nicht ein adäquater Ersatz dieses Verlustes durch künstliche Düngemittel erfolgt, kommt es zu einer Auslaugung des Bodens. Ein weiteres, besonders bedeutungsvolles Problem ist dasjenige der Rückstände in den Nahrungsmitteln, bedingt durch Verwendung von Futterzusätzen (Antibiotika, Hormone), Insektiziden (DDT), Herbiziden und Fungiziden. Wer erinnert sich nicht mehr an die Unruhe in der Öffentlichkeit, als Östrogene im Kalbfleisch und eine Anreicherung von DDT im menschlichen Fettgewebe sowie in der Milch nachgewiesen wurden? Grosse öffentliche Besorgnis ist auch wegen der Verwendung gewisser Zusatz- und Ersatzstoffe (wie Cyclamat und Saccharin) für Nahrungsmittel entstanden. Eine potentielle Gefährdung der Gesundheit durch chronische Einwirkungen von Schädlingsbekämpfungsmitteln sowie Futter- und Nahrungsmittelzusätzen darf nicht verneint werden. Allerdings fehlen oft stichhaltige Anhaltspunkte, dass deren Verwendung unter den bei uns herrschenden Voraussetzungen zu Langzeitschäden – etwa zu einer Förderung der Krebsentstehung – führt. Es ist zu bedenken, dass schädliche Folgen nicht nur von der

Art der potentiellen Schadstoffe, sondern auch von ihrer Konzentration abhängen. Mit den heutigen, hochentwickelten analytischen Methoden gelingt es, solche Stoffe bereits in Spuren nachzuweisen, also in weit geringeren Konzentrationen als denjenigen, welche bei chronischer Einwirkung Schädigungen erzeugen können. Unkritische Veröffentlichungen über derartige Untersuchungen tragen viel zur allgemeinen Verunsicherung der Bevölkerung bei und schaden letztlich auch dem Image der Chemie.

Auf dem Gebiet der *Ökologie* ist die Chemie noch anderen heftigen Kritiken ausgesetzt. Man denke etwa an die durch Emissionen der Chemiebetriebe direkt verursachten Gewässer-, Luft- und Landverunreinigungen. Auch indirekt ist die Chemie an atmosphärischen Verunreinigungen beteiligt. Bekanntlich besteht z. B. die Gefahr einer Schädigung der Ozonschicht durch Treibgase aus Haushaltsprays. Des Weiteren kann es durch chemische Produkte zu Störung natürlicher Gleichgewichte kommen. So werden durch die mangelnde Spezifität der Insektizide zusätzlich andere als die zu bekämpfenden Lebewesen geschädigt, wodurch einige Tierarten (z. B. gewisse Raubvögel) vom Aussterben bedroht sind.

Die negativen Folgen des Fortschritts sind ernst zu nehmen, Bagatellisierung ist nicht angebracht. Hingegen müssen sie durch Abwägung der negativen gegenüber den positiven Auswirkungen (sozio-ökonomischer Art und in bezug auf Lebensqualität) in richtigen Proportionen gesehen werden. Dass die Kosten-Nutzen-Bilanz durchaus positiv sein kann, zeigen z. B. Untersuchungen auf dem Arzneimittelgebiet [18, 19, 20]. Es gilt, die Probleme des Fortschrittes in sachlicher und kompetenter Weise zu bewältigen, statt durch einseitige und emotionale Darstellung Panik zu erzeugen. Dazu gehört auch, dass die Gesellschaft sich ihrer ambivalenten Einstellung der Forschung gegenüber bewusst wird (Tabelle 2) und zu einer konsequenteren Haltung gelangt.

Tabelle 2: Die Ambivalenz der Gesellschaft

Verlangt wird	Protestiert wird gegen
– Gesundheit, Schmerzfreiheit	– Medikamente, Tierversuche
– Lebensmittel: Quantität, Qualität, Diversität	– Dünger, Schädlingsbekämpfung, Konservierungsmittel
– Luxus und Bequemlichkeit (Bekleidung, Kosmetik, Heizung, Auto usw.)	– Luft- und Gewässerverschmutzung, Lärm usw.
– Ersatzstoffe zur Schonung der natürlichen Reserven	– Umweltbelastung

3. Chemie als Beruf

Die kritische Haltung der Gesellschaft gegenüber der Chemie hat auch das Berufsbild des Chemikers negativ

beeinflusst. Ausserdem hat die Disziplin Chemie selbst Wandlungen durchgemacht, die den Beruf des Chemikers massgeblich veränderten. Diese Entwicklung ist ebenfalls durch eine gewisse Ambivalenz charakterisiert; sie soll im folgenden kurz beleuchtet werden.

3.1 Probleme

Die Chemie hat durch ihren eigenen Fortschritt Probleme geschaffen, mit denen der Chemiker sich heute konfrontiert sieht. Ist die Chemie noch eine Disziplin der *Grundlagenforschung*? Zweifel drängen sich in der Tat auf. So scheint vieles, was früher zur hohen Kunst des Chemikers gehörte, – etwas überspitzt ausgedrückt – zur Technologie geworden zu sein. Man denke z. B. an die Konstitutionsaufklärung und ihre Wandlung dank der Fortschritte der Physik. Auch die Synthese, die Analytik, die Reaktionskinetik usw. haben eine ähnliche spektakuläre Entwicklung durchgemacht. Der Chemiker «beherrscht» die Moleküle. Heute ist für ihn sehr vieles aufklärbar und einsehbar und bis zu einer gewissen Molekülgrösse praktisch alles auch machbar. Ferner können gewisse Moleküleigenschaften vorausberechnet werden, z. B. durch die Quantenchemie. Die Wahrscheinlichkeit grosser, für die Erkenntnis relevanter Durchbrüche scheint zumindest stark abgenommen zu haben.

Auf dem Gebiet der *angewandten Forschung* ist die Situation ähnlich. Durch die Erfolge der Arzneimittelforschung stehen auf vielen und grossen Gebieten der Medizin hochwirksame Medikamente zur Verfügung – man denke an die Antibiotika und kardiovaskulären Wirkstoffe – deren Qualität nur noch sehr schwer zu verbessern ist. Geblieben sind vorwiegend die Probleme der chronischen Krankheiten wie Krebs, Arteriosklerose, Rheumatismus, Psychosen, degenerative Affektionen usw., deren kausale Behandlung für die Medizinalchemie sehr schwierige, z. T. fast unüberwindbare Probleme stellt. Entsprechend ist die Erfolgsquote der zu therapeutischen Zwecken hergestellten Verbindungen zurückgegangen, und man muss sich fragen, ob auf den bisherigen Wegen noch wesentliche Fortschritte erzielt werden können. Die Situation auf den Gebieten der Agrochemie, Farbstoffe und Kunststoffe ist ähnlich, da auch hier bereits eine Unzahl ausgezeichneter Produkte zur Verfügung steht. Ausserdem sind die behördlichen Anforderungen und Kontrollen immer strenger geworden, was sich besonders für die Forschung und Entwicklung von Medikamenten, Agrochemikalien und Lebensmittelzusätzen erschwerend auswirkt.

Durch diese Entwicklungen scheint die Chemie etwas von ihrem früheren Glanz verloren zu haben, ja es scheint sogar ihre Identität bedroht zu sein. Gehörte früher die Chemie, neben der Physik, zum exklusivsten Adel der Naturwissenschaften, sind ihr in moderner Zeit starke Konkurrenten erwachsen. Dazu gehören vor allem die Biochemie, Molekularbiologie, Zellbiologie, inkl. Immunologie. Diese Disziplinen, welche eine faszinierende Entwicklung durchmachen und durchgemacht haben,

übernehmen immer mehr Funktionen, welche früher eigentliche Aufgaben der Chemie waren. Man denke nur an den Einsatz der Gentechnologie in der Verfahrensentwicklung und in der Produktion hochmolekularer Arzneimittel. Eröffnen sich dadurch für die therapeutische und diagnostische Medizin neue Horizonte, welche der klassischen Medizinalchemie verschlossen blieben? Bahnen sich auch Durchbrüche auf dem Gebiet der Agrobiologie und der Lebensmittelproduktion an? Diese und andere Fragen und Hoffnungen stehen allerdings noch im Raum. Immerhin könnte der Eindruck entstehen, die Chemie befinde sich in einem Desintegrationsprozess, indem gewisse ihrer ureigensten Funktionen an andere Disziplinen übergehen.

Schlussendlich hat sich auch die *Stellung des Chemikers* innerhalb der forschenden chemischen Industrie geändert. Einerseits sind ihm, wie schon erwähnt, starke Konkurrenten aus Nachbardisziplinen erwachsen, was mit der zunehmenden Interdisziplinarität der Forschung zusammenhängt. Andererseits verstärkte sich der Einfluss von nicht aus Naturwissenschaft und Medizin stammenden Kollegen, welche administrative und planerische Funktionen ausüben. Die angespanntere finanziell-ökonomische Situation der Firmen und die seltener gewordenen kommerziell erfolgreichen Durchbrüche riefen nach stärkerer Marktbezogenheit, strafferem Management und vermehrter Planung der Forschung. Bei aller Berechtigung solcher Anstrengungen darf allerdings nicht vergessen werden, dass originelle Arbeit eines kreativen Freiraums und einer motivierenden Atmosphäre bedarf und dass sich allzu straffe Planungsmassnahmen kontraproduktiv auswirken können.

3.2 Positive Aspekte

Es sei vorweggenommen; der Beruf des Chemikers besitzt nach wie vor auch ein positives Gesicht. Gewisse, früher ausgeprägte Züge gingen zwar verloren oder schwächten sich ab, andere jedoch blieben erhalten, verstärkten sich oder traten neu in Erscheinung. Wenige, z. T. recht einfache Tatbestände seien hier in Erinnerung gerufen.

3.2.1. Identität der Chemie

Nach wie vor ist der Chemiker der Spezialist der Moleküle. Er kennt ihren Bau, ihre Reaktivität und Interaktionen wie kein zweiter. Hier ist ihm kaum eine ernsthafte Konkurrenz erwachsen. Zwar beschäftigen sich auch der Chemie benachbarte Disziplinen (z. B. die Biochemie) mit Molekülen. Im Vordergrund steht dabei besonders das Interesse an ihrer Wirkung und Wirkungsweise und nicht so sehr an ihrer exakten Struktur, Conformation und ihren intra- und intermolekularen Interaktionen. Hier erwächst dem Chemiker eine Aufgabe als Partner anderer Disziplinen.

Die Chemie besitzt auch eine dominierende Stellung als Quelle von «hard ware», d. h. von chemischen Reinstoffen. Diese dienen nicht nur unmittelbar praktischen Zwecken, z. B. der Entwicklung von Medikamenten,

Schädlingsbekämpfungsmitteln, Kunst- und Farbstoffen, sondern haben auch grosse Bedeutung als Werkzeuge für die Forschung, denen grosse Fortschritte zu verdanken sind. So sind und waren z. B. synthetische Enzymhemmer wichtig zur Aufklärung von Wirkungsmechanismen von Enzymen, und chemische Modellschubstanzen ermöglichten die Identifikation von biologischen Rezeptoren und endogenen Liganden (z. B. der Opiatrezeptoren, Enkephaline und Endorphine). Ferner leistet der Einsatz von chemischen Substanzen in Form von Reagentien und Medikamenten in der Diagnostik und der Klassifizierung von Krankheiten unentbehrliche Dienste.

Ein weiteres Feld, in welchem der Chemiker einen wesentlichen Beitrag leistet, ist die Analytik. Sie ermöglicht das Auffinden und die Identifikation kleinster Mengen von Schadstoffen und gewinnt heute besonders auch im Hinblick auf die Ökologie zunehmende Bedeutung.

3.2.2. Kreativität des Chemikers

Der Chemiker unterscheidet sich von vielen anderen Naturwissenschaftlern dadurch, dass er Neuschöpfungen (z. B. Arzneimittel, Azofarbstoffe, Kunststoffe) hervorbringt, welche die Natur noch nie «gesehen» hat. Seine Tätigkeit besitzt Analogie zu derjenigen eines Künstlers. Kreativität ist immer noch eine inhaerente Eigenschaft der Chemie. Bemerkungen, wie «die Chemie sei zur blossen Technologie und Routine geworden», bedürfen der Relativierung. Es stimmt nicht, dass alles für alle machbar ist. Für Spitzenleistungen, sei es auf dem Gebiet der synthetischen Chemie, der Verfahrensentwicklung, der Aufklärung von Reaktionsmechanismen usw., braucht es nach wie vor begabte, kreative Chemiker. Eine Total-Synthese von Vit. B₁₂ gelingt nicht jedem, die Entwicklung eines neuen, umweltfreundlichen, ökonomischen Verfahrens kann höchste Anforderungen bezüglich Phantasie und innovativem Talent stellen. Auch als echter Partner anderer Disziplinen wird sich der Chemiker dank seiner Kreativität behaupten. Die Zeiten liegen noch in weiter Ferne, in denen die Kenntnisse der biologischen Strukturen, z. B. von Rezeptoren, Transportmolekülen, Ionenkanälen so weit fortgeschritten sein werden, dass dem Chemiker die Rolle eines blossen Kopisten der Natur zukommen wird. Im Gegenteil, für die weitere Aufklärung der biologischen Strukturen, ihrer aktiven Zentren und Interaktionen sind originelle Beiträge aus der Chemie essentiell.

3.2.3. Chemiker und Grundlagenforschung

Ist es dem Chemiker heute noch möglich, wesentliche, neue, grundlegende Erkenntnisse zu schaffen? Sind die Zeiten der grossen Entdeckungen – z. B. der Vision der Struktur des Benzolrings durch Kékulé, der Le Bel-van t'Hoff'schen Regel der Stereochemie, der Elektronenpaarbindung nach Lewis, der Barton-Hassel'schen Conformationsanalyse, der Woodward-Hoffmann'schen

Regel der Erhaltung der Orbitalsymmetrie – vorbei? Tatsächlich scheinen Durchbrüche solcher Art seltener zu werden. Dies hängt mit dem hohen Entwicklungsgrad, den die Chemie in den letzten Jahrzehnten erreicht hat, zusammen, aber auch damit, dass solche Durchbrüche an sich selten sind. Trotzdem wäre es vermessen zu behaupten, die Grundlagen-Chemie sei «ausgetrocknet». Die faszinierende Frage des Zusammenhangs zwischen Struktur und biologischen oder physikalischen Eigenschaften der Moleküle ist z. B. noch weitgehend ungeklärt. Für die Charakterisierung der Konfiguration und Konformation aktiver Zentren von Eiweissen (Enzymen, Rezeptoren, Transportproteinen), der intra- und intermolekularen Interaktionen von Makromolekülen usw. kann die Chemie wesentliche Beiträge leisten. In dieses Gebiet gehört auch die chemische Synthese von «massgeschneiderten» Modellenzymen zur Katalyse spezifischer Reaktionen. Ferner offenbart die Natur immer wieder Phänomene, deren Erforschung neue Erkenntnisse für die Chemie verspricht. Als Beispiel aus neuerer Zeit seien die anscheinend abwegigen Stoffwechselfvorgänge der Methanbakterien (Archebakterien) erwähnt. Allerdings wird die Chemie auf solchen Gebieten grundlegende Durchbrüche kaum im Alleingang vollbringen können, sondern nur in Zusammenarbeit mit Nachbardisziplinen, wie der Biochemie, Genetik, Physik, Mathematik usw. Aber auch aus der Chemie selbst entwickeln sich immer wieder neue Forschungsrichtungen. Sie betreffen z. B. die metallorganischen Verbindungen, die stereoselektiven Synthesen und die Zusammenhänge zwischen Struktur und chemischer Reaktivität von Molekülen, inklusive Makromolekülen. In all diesen Gebieten liegt ein erhebliches Potential für neue Erkenntnisse.

3.2.4 Chemiker und Praxis

Sind von der Chemie noch wesentliche, für die Praxis bedeutsame Durchbrüche zu erwarten, oder werden neue Technologien, z. B. die Biotechnologie mehr und mehr an die Stelle der Chemie treten? Sicherlich liegen im Bereich der Biotechnologie interessante Durchbrüche in der Luft, und diese Spitzentechnologie verdient in unserem von Innovation abhängigen Lande kräftige Förderung. Darob die Chemie zu vernachlässigen, wäre aber töricht. So sind z. B. die heute therapeutisch verwendeten Wirkstoffe in überwiegender Zahl relativ einfache, kleine Moleküle (Tabelle 3). Erst die Zukunft dürfte zeigen, ob die Produktion hochmolekularer Stoffe, eine Domäne der Biotechnologie, für die therapeutische Medizin neue Horizonte eröffnen wird. Auch ist das Potential der kleinmolekularen, für die synthetische Chemie relativ leicht zugänglichen Verbindungen nicht ausgeschöpft. Man denke z. B. an die H₂- und β -Blocker, die «Calciumantagonisten», die Fortschritte auf dem Gebiet der Immunosuppressiva usw., alles Entwicklungen aus neuerer Zeit. Ferner wird die Chemie auch in der Zukunft, wie bisher, für die Entwicklung der Biotechnologie unerlässlich sein.

Tabelle 3: Leading prescription drugs / USA 1981

1. Tagamet	11. Ortho Novum
2. Inderal	12. Indocin
3. Valium	13. Diabinese
4. Motrin	14. Persantine
5. Dyazide	15. Slow-K
6. Keflex	16. Lopressor
7. Clinoril	17. Tylenol / Cod
8. Aldomet	18. Lo / Ovril
9. Naprosyn	19. Darvocet-N
10. Lasix	20. Hygroton

Scrip 1982

Zudem sind weitere Fortschritte der Chemie ausserhalb der Biologie zu erwarten, wobei die interdisziplinäre Zusammenarbeit mit Physikern und Ingenieuren eine Rolle spielt. Man denke an die Energieforschung, z. B. an das Gebiet der Energiespeicherung (Ersatz der Bleiakkumulatoren) und an die Gewinnung von Alternativ-Energieträgern (z. B. von Wasserstoff durch Photolyse des Wassers). Ferner dürften sich auch in der Materialforschung weitere Fortschritte ergeben, vor allem auf Gebieten wie der Halbleiter- und Polymerenchemie. «Die Menschheit kann auf die stoffumwandelnden Leistungen der Chemie nicht verzichten» (F. E. M. Seefelder).

4. Die Herausforderung für den Chemiker

4.1 Das ethische Spannungsfeld

Unsere ganze Erde, ja wir selbst, sind von Chemie durchdrungen. Also wird sie auch essentiell für die Lösung der anstehenden Probleme unserer Gesellschaft sein. Der Chemiker ist deshalb nach wie vor mit grossen und stimulierenden Aufgaben nicht nur im Bereich der Beschaffung neuen Grundlagenwissens, sondern auch der praxisorientierten Forschung, konfrontiert. Hingegen befindet er sich – wie jeder Forscher – in einem *ethischen Spannungsfeld*, in welchem er sich zurechtfinden muss. Einerseits hat der Forscher die Verpflichtung, Wissen und Erkenntnis zu schaffen, und es widerspräche den ethischen Grundsätzen, wenn er die Früchte seiner Arbeit seinen Mitmenschen nicht mitteilen würde. Andererseits schafft Wissen Macht, und jeder, nicht nur der Forscher allein, der in ihren Besitz gelangt, kann damit Missbrauch treiben. Verhütung dieses Missbrauchs durch andere kann nicht nur Aufgabe des Forschers sein. Massnahmen gesetzgeberischer, erzieherischer, politischer und sozialer Art sind hier angebracht. Auch kann der Forscher, besonders der grundlagenorientierte, die letzten Konsequenzen seines Tuns nicht voraussehen, da Forschung ja Neuland betreten soll und ihre Resultate sowie deren etwaige Konsequenzen deshalb nicht von Anfang an bekannt sind. Hingegen kann der Forscher, der sich der Ambivalenz seines Tuns bewusst ist, mithelfen, den potentiell negativen Auswirkungen vorzubeugen. Dies betrifft in hohem Masse den Chemiker. Er, dem eine besondere Verantwortung z. B. für die Umwelt

zukommt, wird sich bemühen, umweltfreundliche, aber doch wirtschaftlich tragbare Synthesen und Verfahren zu entwickeln. Dabei wird er auch grosses Gewicht auf Sicherheit von Methoden und Prozessen legen. Im weiteren besitzen Forderungen nach ökonomischer Verwendung der Energie auch für den Chemiker hohen Stellenwert. In bezug auf direkte Gefährdung der Gesundheit von Mensch und Tier sind besonders Medizinal-, Lebensmittel-, Agro- und Kunststoffchemiker angesprochen. Es ist zwar nicht möglich, potentielle, gesundheits-schädigende Einflüsse neuer chemischer Produkte bis ins letzte vorauszu sehen. Dazu sind unsere Kenntnisse, besonders in bezug auf die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und biologischer Wirkung, noch zu lückenhaft. Hingegen besitzt der Chemiker – wie auch der Biologe – zahlreiche Erfahrungen, deren gewissenhafte Berücksichtigung dazu beitragen kann, voraussehbare Schädigungen zu meiden, besonders wenn solche Erfahrungen im Rahmen von interdisziplinären Teams ausgetauscht werden.

4.2 Neuorientierung statt Resignation

Es gilt auch, sich an die Wandlung von Beruf und Berufsbild des Chemikers anzupassen. Vieles ist nicht mehr so, wie es war. Die neue Situation darf aber nicht zu Resignation führen, sondern muss im Gegenteil Stimulus für eine aktive Neuorientierung unter Beibehaltung des bisher Bewährten sein. Das angestammte Gebiet des Chemikers, die Kenntnis der Moleküle und deren Interaktionen, bedarf nach wie vor sorgfältigster Pflege durch solide theoretische und praktische Aus- und Weiterbildung. Dazu muss aber auch die Öffnung der Chemie in Richtung anderer Disziplinen kräftig gefördert werden. Forschung – und dies betrifft insbesondere diejenige in Chemie – darf vor interdisziplinären Schranken nicht Halt machen. Einerseits sind die Impulse aus Disziplinen wie der Biologie und Physik, welche die Chemie von jeher befruchtet haben (z. B. auf dem Gebiet der Naturstoffe), heute intensiver denn je. Eine lebendige, offene und weitsichtige Chemie wird auch von den Möglichkeiten der sich entwickelnden modernen Disziplinen, wie der Biotechnologie, für ihre Zwecke Gebrauch machen. Solche Integrationsprozesse hat die Chemie immer wieder zu ihrem Vorteil vorgenommen, z. B. den Einbezug des Computers oder den Einsatz von Enzymen für stereospezifische Synthesen, die Verwendung von Mikroorganismen zur Gewinnung von Antibiotika usw. Andererseits hat der Chemiker auch eine Funktion bei der Weiterentwicklung von Nachbardisziplinen. Ihm, dem Spezialisten der Moleküle, fällt die Aufgabe zu, in der Biologie das molekulare Denken tiefer zu verankern. Er kann z. B. wesentliche Beiträge zum Verständnis biologisch-dynamischer Prozesse auf molekularer Ebene leisten. Von ihm aus können aber auch wichtige Impulse für die Förderung gewisser Gebiete der Physik, Ingenieurwissenschaften und anderer Disziplinen ausstrahlen.

Durch solche Wechselwirkungen muss eine echte Partnerschaft zwischen Chemie und anderen Disziplinen

(Biologie, Physik, Ingenieurwissenschaften usw.) entstehen. Voraussetzung dazu ist das gegenseitige Verständnis der Partner, welches über die Grenzen der eigenen Disziplin hinausreicht. Dieser Aspekt verdient auch Berücksichtigung im Ausbildungsgang der einzelnen Berufe, besonders in jenem des Chemikers. Ein verstärktes Bewusstsein der Bedeutung der Chemie auf interdisziplinärer Ebene wird mithelfen, dem Beruf des Chemikers wieder eine erhöhte Attraktivität zu verleihen, was besonders in Hinsicht auf die heutige Stagnation des Zustroms von Chemie-Studenten an unsere Hochschulen wichtig ist.

5. Epilog

Janus war der römische Gott des Ausgangs und des Eingangs, im übertragenen Sinn der Vergangenheit und der Zukunft. Hier wurde ein Janus mit einem lachenden und einem weinenden Gesicht vorgestellt. Die Chemie darf punkto Bilanz ihre Leistungen mit zufriedenen Gesicht auf ihre Vergangenheit zurückblicken. Dass auch ihr zukünftiges Antlitz ein strahlendes sei, möge als Herausforderung für jeden Chemiker gelten.

Literatur

- 1 *F. Gutzwiller*: *Swiss Pharma* 4, 25 (1982).
- 2 *T. McKeown*: *The role of Medicine: dream, mirage, or nemesis?* Ed.: The Rock Carling Fellowship. Nuffield Provincial Hospitals Trust, London (1976) S. 82.
- 3 *M. Schär*: In: *Leitfaden der Sozial- und Präventivmedizin*. Verlag Hans Huber, Bern (1973).
- 4 *A. L. Cochrane, V. Springett*: In: *Screening in medical care. Reviewing the evidence. A collection of essays*. Nuffield Provincial Hospitals Trust, Oxford University Press, London (1968).
- 5 *W. J. Walker*: *N. Engl. J. Med.* 297, 163 (1977).
- 6 *M. Escher*: *Entwicklung der Hypertoniemortalität und des Antihypertensiva-Verbrauchs in der Schweiz*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1977).
- 7 *F. Gutzwiller, C. Schucan und B. Junod*: *Schweiz. Rundschau Med. (PRAXIS)* 71, 254 (1982).
- 8 *F. Gnirss*: *Schweiz. Ärzetzg.* 63, 289 (1982).
- 9 *M. F. Perutz*: *Cambridge Review*, 23. Oktober 1981, S. 11.
- 10 *Fakten zur Chemie-Diskussion Nr. 1, Februar 1980*. Hrsg.: Arbeitsring der Arbeitgeberverbände der Deutschen Chemischen Industrie e. V. (Wiesbaden) und vom Verband der Chemischen Industrie e. V. (Frankfurt).
- 11 *Ciba-Geigy-Magazin* 1/1979.
- 12 *M. F. Perutz*: *Ohne Chemie kein Brot*. *Die Zeit* Nr. 35, 21. August 1981.
- 13 *F. Karch und L. Lasagna*: *Adverse drug reactions in the United States. Medicine in the Public Interest, Report*, Washington D. C. (1975).
- 14 *M. D. Jick*: *N. Engl. J. Med.* 291, 824 (1974).
- 15 *M. D. Jick*: *N. Engl. J. Med.* 296, 481 (1977).
- 16 *K. Steel, P. M. Gertman, C. Crescenzi und J. Anderson*: *N. Engl. J. Med.* 304, 638 (1981).
- 17 *FAO-Bericht, Kommentar in Neue Zürcher Zeitung*, April 1979.
- 18 *M. Brand, M. Escher und A. Menzl*: *Kosten-Nutzen-Analyse Antidepressiva*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1975.
- 19 *P. Stolz*: *Psychopharmaka – volkswirtschaftlich analysiert*. *Basler sozialökonomische Studien*. Hrsg.: P. Bernholz, G. Bombach, R. L. Frey. Schulthess Polygraphischer Verlag, Zürich, 1974.
- 20 *M. C. Weinstein und W. B. Stason*: *Hypertension: A Policy Perspective*. Harvard University Press, Cambridge/Mass., 1976.

Chemistry and Complementarity*

H. Primas

Laboratorium für Physikalische Chemie, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

Abstract

The molecular view haunted chemists for a long time. Since this vision promised an outline of chemical reality in terms of basic building blocks, complementary approaches were neglected. Nowadays, the molecular program of chemistry has arrived at its successful termination so that the theoreticians find themselves challenged by new ways of looking at familiar facts of chemistry.

Our modern theoretical first principles allow a precise mathematical definition of Bohr's notion of complementarity and enforce a pluralism in looking at the nature of things. In particular, complementarity is revealed with conspicuous clarity everywhere in chemistry. The complementary aspects of classical and quantal descriptions of molecules and the complementarity between molecules and chemical substances are discussed. The discourse is concluded with a hint of how chemistry could help in learning complementary ways of thinking and to place complementarity into a wider perspective.

IT IS A PURE ILLUSION TO THINK THAT
LEARNING ALL ABOUT TINY THINGS
IS THE PATH TO KNOWLEDGE ABOUT BIG
THINGS. *C. A. Truesdell* [1]

1. On the viability of the molecular view

The breathtaking success story of the atomistic and mechanistic approach to the study of natural phenomena has profoundly affected the way scientists think. The molecular view has triumphed in physics, chemistry and biology with immense practical results. Particle physics and molecular physics explain a wide range of phenomena qualitatively and quantitatively, and in harmony with experience. In high-energy physics and in biology the fascination of atomism has not lost its power.

A large majority of physicists enthusiastically supports the latest quark models and the grand unified theories. Quarks, together with leptons and vector bosons, are regarded as the ultimate primitive objects which should form the basis of a fundamental understanding of nature. The atomic view is very much alive in present-day high-energy physics, some of its supporters even expect it to reveal the deepest mysteries of being.

In the last decades molecular structure has become a matter of primary interest to biologists. Molecular biology has produced a profound new understanding of the way cells are made and the way they work. Nowadays molecular biologists achieve miraculous things, such as

the synthesis of enzymes, which were considered impossible a few decades ago. A precise knowledge of the structure of biomolecules is a must for a real understanding of many fundamental life processes. So the molecular view is full of life in contemporary biology.

As opposed to the situation in high-energy physics and biology, atomism is an old and not very exciting story in chemistry. In the main, chemistry has fulfilled its molecular program. Molecular chemistry produces new but not unanticipated knowledge. All essential details of the outcome of a new experiment are either known in advance or they can be calculated from the fundamental theory. In this sense, pure molecular chemistry starts to become boring. In fact, many science students prefer as a research topic either high-particle physics or molecular biology where they hope to find unexpected hence exciting new facts.

On the other hand, just the fact that molecular chemistry is an essentially closed field with a sound theoretical basis makes it a most interesting object for theoretical reflections. Since science is concerned with truth, not utility, the practical success of the molecular view is no proof for its veracity. Does the molecular view really tell the truth, the whole truth and nothing but the truth? Our main thesis is that the richness of chemical phenomena renders it impossible to discuss them exhaustively from a single point of view. We need many complementary views, all of them are a priori equally fundamental and merit equal theoretical status. The molecular view is just one of these views and has no privileged status. The atomic idea is a myth.

2. The atomic myth

Every civilization has its myths which the members of the group share in common. Myths are not fictions but sacred traditions which demand unqualified faith. A myth tells how something came into being, so it is always related to a "creation" [2]. This explanation may sound strange to modern scientists. Nevertheless, the contemporary atomic idea and molecular view still contain aspects of the old atomic myth.

In the 17th and 18th century the idea of indivisible particles was quite popular and the advocates of the "mechanical philosophy" accepted atomism on faith and without logical evidence. For example, *Isaac Newton's* natural philosophy was atomistic. In his Query 23 of the Latin edition of his *Opticks* in 1707 (renumbered 31 in the second English edition of 1717) Newton defended atomism as follows: "... it seems probable to me, that God in the Beginning form'd Matter in solid, massy, hard,

* Elaboration of a lecture "Chemie und Komplementarität" delivered at the Chemische Gesellschaft Zürich in February 1982.

impenetrable Particles... even so very hard, as never to wear or to break in pieces; no ordinary Power being able to divide what God himself made one in the first Creation" [3].

Nowadays we have evidence for the existence of atoms and molecules. Many scientists even believe in the objective existence of quarks, leptons, vector bosons, atoms and molecules since they believe in the existence of unproblematic facts of nature. It is worthwhile to remember that historically the almost universal acceptance of the atomic idea as a scientific fact is related to the *theory* of Brownian motion.

When tiny particles of microscopic size are suspended in a fluid they carry out a peculiar haphazard movement that never ceases. This phenomenon was already known to the inventor of the microscope, *Antony van Leeuwenhoek* (1632–1723). He and the early investigators seem to have assumed that these particles were alive. The first serious investigation is due to the distinguished Scottish botanist *Robert Brown* (1773–1858) who in 1827 demonstrated the presence of this motion in living as well as in nonliving matter and refuted experimentally facile explanations such as convection currents or temperature-gradient effects. For a long time the true nature and the cause for this apparently spontaneous motion could not be clarified but after 1878 most scientists attributed it to thermal molecular motions. However, the majority of scientists still had not yet a true understanding of the cause of Brownian motion: it is tempting to think that the curious zigzag trajectory of a Brownian particle is due to kicks from exceptionally energetic molecules. But this is certainly not correct, each collision with a single molecule has an entirely negligible effect. The correct explanation was known to *Carbonelle* (1874) and *Delsaulx* (1877) who stressed that the Brownian motion has to be considered as a fluctuation phenomenon, due to the fluctuations in the accumulation of an enormous number of collisions. The decisive breakthrough in the understanding of the phenomenon of Brownian motion is due to the theoretical work by *Albert Einstein* (1905) and independently by *Marian von Smoluchowsky* (1906). Both Einstein and Smoluchowsky showed that to a first approximation the coordinate of a Brownian particle as a function of time defines a sample function of a Markovian stochastic process. Einstein's and Smoluchowsky's theory of Brownian motion was finally established by the experimental work of *Jean-Baptiste Perrin* in the years 1908 and 1909. These experiments led to a determination of Avogadro's number by Einstein's diffusion equation for the probability density of the Brownian stochastic process, and therewith to a universal acceptance of the molecular and kinetic view.

A landmark in the history of chemistry was the conversion of the fanatic critic of atomism, *Wilhelm Ostwald*. In 1908, he wrote in the preface of the fourth edition of his famous text «Grundriss der allgemeinen Chemie»: «Ich habe mich überzeugt, dass wir seit kurzer Zeit in den Besitz der experimentellen Nachweise für die diskrete

oder körnige Natur der Stoffe gelangt sind, welche die Atomhypothese seit Jahrhunderten, ja Jahrtausenden vergeblich gesucht hatte. ... Damit ist die bisherige atomistische Hypothese zum Range einer wissenschaftlich wohlbegründeten Theorie aufgestiegen» [4]. The conversion of Wilhelm Ostwald had a great influence on the further development of chemistry. While the molecular view fell on fertile ground, the further development of a theory of chemical substances was deprived of intellectual incentive. Even today, chemical thermodynamics and chemical kinetics are still on the rudimentary stage of development achieved at the turn of the century. The molecular idea flourished and degenerated into a dogma requiring unqualified faith.

3. Demythologization by quantum mechanics

The development of quantum mechanics led to three results of great importance for chemistry:

- (i) The molecular view got a sound theoretical foundation, based on first principles.
- (ii) The atomic myth was broken.
- (iii) The idea of complementarity got a precise expression.

While the first result is well known among chemists, the second and the third point deserve some elaboration.

Paul Tillich calls a myth which is understood as a myth but which is not eliminated, a *broken myth*. The task of every demythologization is the breaking of myths, not their elimination. A broken myth represents a partial truth, not the whole truth but one aspect of the truth. It is not appropriate to characterize a broken myth in terms of truth and falsity. While a myth demands faith, a broken myth can be endorsed in terms of effectiveness and ineffectiveness. Quantum mechanics leads to a demythologization of the atomic myth by disclosing its group-theoretical background and by refraining from the ontological claim that elementary particles are ultimately real things.

In addition, quantum mechanics sheds a fresh light upon this situation by explaining why every description of nature reflects at most a *partial* truth. Nature must be seen not from one side alone but from all sides. Such complementary descriptions disclose different aspects of the same truth.

4. The end of the Cartesian-Newtonian epoch

The elementary systems as described by quantum mechanics are very different from Newton's "solid, massy, hard, impenetrable particles". An electron is neither solid, nor hard, nor impenetrable. Moreover, our theoretical viewpoint is markedly different from that of a classical scientist. We have learnt that natural laws are not really *descriptions* of nature but rather *prescriptions* to scientists to act in certain ways rather than in others. Furthermore, it has been suggested "that it would be

useful to replace the idea that scientists are the passive *discoverers* of the unproblematic facts of nature with an alternative view that instead they actively *construct* their world" [5].

The classical conception is closely connected with the idea of an "isolated system". Of course, isolation from the environment is never perfect, nevertheless the concept of an "isolated system" is a useful approximation for many problems of classical science if we correct for the small interactions with the surroundings.

In quantum mechanics there exists a new type of typically quantum-mechanical correlations, the so-called *Einstein-Podolsky-Rosen correlations* leading to holistic effects which cannot be reduced to interactions of any parts of the whole.

Remark: Holistic system

It is a mathematical property of all classical theories (like Newton's mechanics, Maxwell's electrodynamics or Clausius' thermodynamics) that the state of all the subsystems of a given system determine the state of the whole system; this property is called *separability*. A system is called *holistic* if it does not possess the property of separability. That is, a holistic system cannot be decomposed into nontrivial subsystems in such a way that the states of the subsystem determine the state of the whole system. Since the state-space of quantum mechanics is not a simplex, quantum mechanics is a holistic theory. For a more detailed discussion compare [6].

If we take quantum mechanics seriously it refers to the undivided wholeness of nature. The undivided whole is patternless, absolutely no patterns are visible without breaking the holistic symmetry. In quantum mechanics there are no isolated systems unless we isolate them by neglecting the Einstein-Podolsky-Rosen correlations between the object and its environment. There is no such thing as a perfect description of nature: *every testable description of nature describes only certain aspects and neglects other aspects*. The existence of Einstein-Podolsky-Rosen correlations implies the existence of *incompatible* aspects, that is, aspects which cannot be put in evidence in one and the same description. In quantum mechanics, patterns arise by breaking the holistic symmetry, they are generated by abstracting from particular Einstein-Podolsky-Rosen correlations. Every abstraction represents a particular perspective so that complementary abstractions lead to complementary viewpoints.

It goes without saying that in its quantum-mechanical description the world appears very differently structured from what the Cartesian-Newtonian view understands by the "empirical world". *René Descartes* (1596–1650) wrote: "I have described . . . the whole visible world as if it were only a machine in which there was nothing to consider but the shapes and movements" [7]. This paradigm leads to the belief in the existence of a single frame of reference for the description of reality. However, the holistic character of nature forces us to allow for incompatible viewpoints. Quantum mechanics is the first mathematically formulated holistic theory. While Descartes sharply distinguished between matter as simply extended substance ("res extensa") and mind as unex-

tended thinking substance ("res cogitans"), in quantum mechanics there is no ultimate division between the observer and the observed object.

5. Origins of the notion of complementarity

Niels Bohr's conception of complementarity marks a singular turning point in the development of science. It was in September 1927, during the commemoration of the hundredth anniversary of Volta's death in his native city of Como, that Bohr introduced the term "complementarity" to describe the relation between classically incompatible aspects of a situation whose complete description must incorporate both aspects [8]. The incompatibility of complementary phenomena is not a logical but a dialectical contradiction. From an experimental point of view, complementary phenomena involve the same system, but manifest themselves only in experimentally incompatible situations.

While Bohr's concept of complementarity has a unique position in the history of physics, the underlying idea is as old as religious and philosophical thought. Even in physics, the complementarity of the particle and the wave description of light has historical precedents. Commenting on the controversy concerning Newton's corpuscular theory and Euler's wave theory of light, the famous *Georg Christoph Lichtenberg* (1742–1799) wrote: "Es kann bey einem so verwickelten Streite, wie der über die Theorie des Lichts, wo Newton und Euler an der Spitze der Parteyen stehen, nicht mehr schlechtweg die Frage seyn, was ist hierin wahr? Sondern, welche Erklärungsart ist die einfachste? . . . Wie wäre es, wenn man am besten damit auskäme, beyde Theorien des Lichts, die Newtonische und die Eulerische, zu vereinigen?" [9].

Bohr made it very clear that the notion of complementarity is not restricted to quantum physics. He stressed that this idea is related "to the general difficulty in the formation of human ideas, inherent in the distinction between subject and object" [8].

Remark: A more recent characterization of complementarity

It is difficult to find in the works of Bohr a really satisfying characterization of the notion of complementarity. The best formulation I know is due to Klaus Michael Meyer-Abich: «Komplementarität heisst die Zusammengehörigkeit verschiedener Möglichkeiten, dasselbe Objekt als Verschiedenes zu erfahren. Komplementäre Erkenntnisse gehören zusammen, insofern sie Erkenntnis desselben Objekts sind; sie schliessen einander jedoch insofern aus, als sie nicht zugleich und für denselben Zeitpunkt erfolgen können. Die Struktur des Objekts, die darin zum Ausdruck kommt, dass es komplementär erfahren und beschrieben wird, kann mit Bohr als Individualität oder Ganzheit bezeichnet werden» [10].

After complementarity had been accepted in quantum physics, it was tempting to resolve other apparent contradictions in the description of nature in terms of complementary descriptions. Bohr himself came to believe that the idea of complementarity can be extended into areas such as biology and psychology and finally to the whole range of human intellectual experience [11–14]. For

example, Bohr saw relations of complementarity between instinct and reason, individual and society, compassion and justice. Nowadays it is common jargon to call any dialectic opposites "complementary pairs". Famous examples are: conscious and unconscious [15, 16], intellectual knowledge and sensuous knowledge [17], causal description in space-time and synchronicity [18], structure and function, mechanistic biology and vitalism, biological structure and biological information [19], the rationality of science and its irrational origin, scientific knowledge and mystic knowledge. Whether all these examples do justice to Bohr's intuitive notion of complementarity is doubtful. The extension of the idea of complementarity to wider problems is dangerous and demands a deep intuitive understanding. In order to avoid vague notions, we prefer an analytical formulation which can be motivated by Bohr's writings and which can be rigorously extended to a large class of mathematically formulated scientific theories.

6. The logic of complementarity

Complementarity emerged as a fundamental trait in the discussion of quantum phenomena. The gist of quantum mechanics lies in comprising all the possible complementary descriptions within a single logically consistent theory. If the idea of complementary modes of description is to have practical import in a more general theoretical framework it has to be formulated as a logical relation between statements, that is, as a kind of nonclassical predicate calculus, called *complementarity logic*.

In the formalism of quantum mechanics, the time-honored particle-wave duality is replaced by the complementarity of position and momentum. The criterion for two physical quantities to be incompatible is the *noncommutativity* of the observables representing the two quantities. For example, in quantum mechanics the observables Q and P of position and momentum fulfill the canonical commutation relation

$$QP - PQ = i\hbar/2\pi$$

where \hbar is Planck's constant. Two quantities are complementary if they are maximally incompatible. More precisely, we have the following definition: *two physical quantities are called complementary if there exists no state in which both corresponding observables have values within any finite interval.*

This definition can be simplified by stressing its logical purport. By virtue of the spectral theorem, every observable can be decomposed into elementary observables whose spectra consist of at most the values 1 and 0. These so-called projectors represent *propositions* about yes-no experiments indicating whether or not some event has occurred. In terms of these elementary observables we have the following simple characterization of complementary quantities: *two propositions are complementary if there exists no state such that both propositions are truth-*

definite (i.e. such that they have either 1 or 0 as value). The non-commutativity of the projectors representing the corresponding propositions is a necessary but not sufficient condition for their complementarity.

Remark: The formal definition of complementary propositions

The set of all propositions of any physical theory is an orthomodular lattice. The orthocomplement F' of a proposition F is the negation of F (i.e. if F is true then F' is false, and if F is false then F' is true). The meet $F_1 \wedge F_2$ of two propositions F_1, F_2 represents the most general proposition which implies both F_1 and F_2 . The trivial proposition which is always false is denoted by 0. With these logical notions we have the following definition: *Two propositions F_1 and F_2 are called complementary if they fulfill the relations*

$$F_1 \wedge F_2 = F_1 \wedge F_2' = F_1' \wedge F_2 = F_1' \wedge F_2' = 0$$

All mathematically formulated physical theories have a natural lattice structure. In classical theories (such as Newtonian mechanics) the propositions corresponding to the elementary observables form a *Boolean lattice* with a natural interpretation as a classical two-valued logic which accepts the doctrine that every proposition is either true or false (*tertium non datur*, i.e. the law of excluded middle). The logic arising from quantum mechanics gives rise to a genuine nonclassical logic, called *quantum logic* (a rather unfortunate name since quantum logic has nothing to do with Planck's quantum of action). Unlike the Boolean logic associated with classical theories, quantum logic is a nondistributive lattice. In a classical logic there exist no complementary propositions. The nondistributivity of quantum logic reflects the fact that quantum mechanics allows complementary quantities.

The aim of quantum logic is to grasp the various possible complementary view-points into a coherent unified theory. Its foundations were laid some fifty years ago and it has been developed vigorously in the last few decades (for a review, compare sect. 4.4 in [6]). However, classical logic retains its validity in the description of particular viewpoints. According to Bohr "all experience must ultimately be expressed in terms of classical concepts" [20]. In quantum theory, a particular frame of reference is given by the experimental arrangement. Even in microphysics, every experiment must be described in terms of classical physics whose propositional logic is Boolean "since the word 'experiment' can in essence only be used in referring to a situation where we can tell others what we have done and what we have learned" [21].

Classical Boolean logic is compulsory for an unambiguous communication but it is not only wrong in microphysics but in all sufficiently general domains. It is true that one can always restrict the universe of discourse in such a way that classical logic is valid. But such a restricted universe of discourse may be too small for an interesting description of natural phenomena. This restriction of the validity of classical logic is in substance the principle of complementarity. Hence we can interpret quantum logic (i.e. the formal logical structure of quantum theories) as a logic of complementarity.

7. Complementary theories

All the great physical theories which are relevant for the chemist (such as Newtonian mechanics, continuum mechanics, electrodynamics, thermodynamics, quantum mechanics) can be embedded into a *covering theory* T which is characterized by its logical structure and the intended universe of discourse.

The covering theory T is in the first place a language which provides us with the vocabulary to express the most diverse problems in a unified way. The proper choice of the covering theory depends on the universe of discourse. We may select it as the smallest theory containing all known relevant theories for the chosen universe of discourse. The covering theory is neither a mechanics nor a theory with any specific physical content but it represents the undivided wholeness of the universe of discourse. This wholeness is broken by a particular viewpoint represented by a *subtheory*, say T_α , of the covering theory T . Each subtheory is characterized by the abstraction leading to the particular viewpoint, and inherits the tacit prepossessions and the logical structure from the covering theory.

Remark: Algebraic structure of the covering theory

Since all known chemically relevant physical theories have an orthomodular logic, the covering theory is supposed to possess an orthomodular propositional calculus. Experience with quantum mechanics (which is not a covering theory but nevertheless has some traits of it) suggests to choose as logic the projection lattice of a factorial W^* -algebra of type I_∞ . The examples we give below are based on this choice but the general discussion is independent of it.

Clearly, quantum mechanics has to be a subtheory of the covering theory of all chemically relevant theories, so that the covering theory T contains complementary propositions. This fact implies that the family of all subtheories of T cannot be totally ordered [22]. We say that T_β is a subtheory of T_α if the lattice of propositions of T_β is a sublattice of the lattice of propositions of T_α . In this case we write $T_\alpha \leq T_\beta$ and say that the theory T_β can be deduced from T_α (or also, that T_β can be reduced to T_α). The relation \leq defines a partial ordering in the family of all subtheories. If the covering theory is not classical, this partial ordering is not total, that is, there exist incomparable subtheories. In analogy to the definition of complementary propositions as maximally incompatible propositions, we define *complementary theories* as subtheories of one and the same covering theory which are maximally incomparable.

Remark: The formal definition of complementary theories

Let $T_\alpha \leq T$ and $T_\beta \leq T$ be two subtheories of the covering theory T . The theory $T_\alpha \wedge T_\beta$ is defined as the largest theory which can be deduced from T_α as well as from T_β , $T_\alpha \wedge T_\beta \leq T_\alpha$, $T_\alpha \wedge T_\beta \leq T_\beta$. Furthermore, $T_\alpha \vee T_\beta$ is defined as the smallest theory from which both T_α and T_β can be deduced, $T_\alpha \leq T_\alpha \vee T_\beta$, $T_\beta \leq T_\alpha \vee T_\beta$. The complementing theory T_α' of a theory T_α is defined by the relations $T_\alpha \wedge T_\alpha' = T_0$, $T_\alpha \vee T_\alpha' = T$, where $T_0 = T'$ is the trivial theory. With this notion, we adopt the following definition: Two subtheories T_α , T_β of a covering theory T are called complementary if they fulfill the relations.

$$T_\alpha \wedge T_\beta = T_\alpha \wedge T_\beta' = T_\alpha' \wedge T_\beta = T_\alpha' \wedge T_\beta' = T_0$$

For more details, compare sect. 5.5 in [6].

This digression into formal theoretical considerations may have been forbidding for non-theoreticians. It was necessary to show complementarity is neither a vague notion nor does it encourage the dark tendencies of irrationalism as claimed by some critics.

8. The complementarity of classical and quantum mechanics

Quantum logic is prior to mechanics. Mechanical systems are defined within the framework of quantum logic by the appropriate kinematical group which has to be represented by the symmetries of quantum logic. The kinematical group refers to our space-time concepts, for chemical problems it is given by the *Galilei group*. A system which preserves its individuality under Galilei transformations is called a *Galilei system*. If a Galilei system cannot be decomposed into two or more Galilei systems, it is called an *elementary Galilei system*. Mathematically speaking, elementary Galilei systems are ergodic representations of the Galilei group by the symmetries of quantum logic.

According to the representation theory of the Galilei group, the elementary Galilei systems are characterized by a triple (m, s, h) , where m is a real number, $2s + 1$ a natural number, and h a nonnegative number. If we put $h = 0$ and $s = 0$, we recover *classical mechanics* with Newton's point particles of mass m as elementary systems. If we choose h to be Planck's constant, m the mass of the electron, and $s = 1/2$, we recover *quantum mechanics* with electrons of spin $1/2$ as elementary Galilei systems.

This discussion reveals that if we choose quantum logic as the basic theoretical language and if our viewpoint singles out the space-time behaviour and the atomic idea, then we recover two historically well-known theories: classical point mechanics and quantum mechanics.

The smallest covering theory for classical point mechanics and quantum mechanics which leads to a continuous dependence on the parameter h is the so-called standard representation of a factor of type I_∞ . In this standard representation quantum mechanics and classical point mechanics are embedded as *complementary theories*.

This fact is of great importance for molecular chemistry. We can describe molecular systems by quantum mechanics. The description is correct and convenient for the discussion of high-resolution spectroscopic experiments. However, these purely quantal molecular systems are *not* the molecules of the chemist since they have no structure characterized by a structural formula. For example: the quantum mechanical ground state of NH_3 is *not* pyramidal with the nitrogen nucleus at the vertex and the three hydrogen nuclei forming the base. This classical feature arises only in a mixed quantum-mechanical/classical description which in contemporary quantum chemistry is generated by the so-called Born-Oppenheimer "approx-

imation". However, this chemically relevant description is by no means an approximation, it is complementary to the purely quantal description. Neither description is more correct than the other, neither can replace the other, neither can be subsumed into the other, both are correct and indispensable for a complete description of the molecular reality. The domains of validity of these two complementary descriptions are subject to reciprocal limitations which prevent any logical contradiction.

9. The complementarity of substances and molecules

Contemporary chemistry tends to treat chemical substances as broken up into molecules which are considered to exist in their own right. In some cases this molecular view does not work very well. For example, liquid water is supposed to be a pure chemical substance but to this day nobody has been able to advance a sound *molecular* argument in support of this claim.

Remark: What are chemically pure substances?

Purity is the most fundamental concept of chemistry. This notion is badly neglected in modern introductory texts, presumably because the authors are mistaken in their opinion that the notion of chemical purity can be reduced to molecular concepts. That a molecular definition of pure chemical substances is not feasible is discussed at great length in the outstanding "Lehrbuch der Thermostatik" by *van der Waals* [23] (what a pleasant surprise to see a textbook the title of which clearly shows that the authors know what they are writing about). The crucial practical criteria of chemical purity (such as boiling point, freezing curve, phase rule) are of thermodynamic nature so that it is very unsatisfactory that the texts on thermodynamics have to assume that we already know what chemically pure substances are. At present this circular reasoning cannot be avoided. The theory of chemical substances is in an intolerable state of affairs.

After more than a 100 years of research in statistical mechanics and over 50 years of intensive efforts in quantum mechanics, we still do not yet understand why there are just *three* states of aggregation. We have some ideas how to describe the solid and the gaseous state but we do not yet know how to characterize a liquid in terms of molecular interactions and correlations. There are some vague ideas but in the main we are put off until later.

Supporters of the molecular view are not discouraged by the practical failure to reduce chemical phenomena to molecular interactions. Failures can always be accounted for by the inadequate state of the present knowledge. It is indeed impressive how many experts have the absolute faith that, say, the behavior of liquid water will be reduced to interacting H₂O molecules some time in the future.

Remark: Two quotations

In volume 1 of the comprehensive treatise on water, edited by Felix Franks, the molecular dogma is stated by *C. W. Kern* and *M. Karplus* as follows: "Since quantum mechanics provides an accurate description of molecular phenomena, a detailed understanding of the water molecule is available from theory. This implies that it is possible, in principle, to predict the structure and properties of water ..." [24]. In volume 6 on "Recent Advances", *W. G. Richards* says: "Calculation based on a brute force approach have not contributed anything of outstanding

significance, while even more thoughtful attempts to use *ab initio* calculations as the lead to more approximate treatments still seem promising rather than definitive" [25].

It must be emphasized that the issue which concerns us here is *not* the question of accepting one theory as true and rejecting another as false. According to a time-honored cliché the criterion of truth is the verification by experiment. However, experimental data can be interpreted in more than one way. We have to investigate carefully how much or how little of our theoretical knowledge goes into the analysis of experiments. In addition to the molecular view there are conceptually different viewpoints which should be cultivated in order that the molecular idea does not end as a not-to-be-questioned dogma which cannot be modified, extended or discarded as a result of further research. Only by investigating other approaches it comes to light in what the molecular view closes its eyes to.

Example: the theory of chemical kinetics is in a bad shape

The attempts to reduce the age-old phenomenological laws of chemical kinetics to molecular collision theory led to a marked conceptual stagnation in chemical kinetics. For example, to describe enzyme kinetics in analogy to molecular-beam kinetics has no rational basis but rather belongs to science fiction. Presently we hardly have the rudiments of a theoretical kinetics of chemical substances. The principal reason is that the interest in a genuine theory of chemical substances was overshadowed by the success of the seemingly more attractive molecular program.

Our vision of the world will be severely limited if we restrict ourselves to the molecular view. Molecular theories describe *some aspects* of matter correctly but it is not wise to think that they give us a description of reality "as it is". If we approach matter from a molecular point of view we will get molecular answers and our molecular theories will be confirmed. But different viewpoints are feasible. Questions of a different kind can be asked, nature will then respond in a new language.

A widespread category mistake in chemistry is the confusion of thermodynamics with statistical mechanics, of chemical kinetics with collision theory, and taking the concept of chemical substances as being on equal footing with molecules. Substances are either gaseous, liquid or solid – molecules are not. Substances have a temperature, molecules do not.

The molecular view does by no means follow from quantum theory. Quantum logic allows other frames of reference. One of the most interesting results in modern algebraic quantum theory is the classification of descriptions of nature according to the type of the algebras of observables. In his fundamental work on operator algebras, *John von Neumann* (1903–1957) classified the so-called *W**-algebras into three main types I, II and III. The historically well-known particle descriptions in classical and quantum mechanics result in algebras of type I. In their quantum-logical interpretation the algebras of type II and III lead to completely new possibilities in the mathematical description of nature.

Nowadays we know that thermodynamic systems have an algebra of observables of type III. Since the notions of temperature and chemical substances are intertwined, we can state an important result of modern algebraic quantum theory in the following form: *molecules are described by quantum theories of type I while chemical substances are described by theories of type III*. These two descriptions refer to different planes of the same reality, they are mutually exclusive but nevertheless both indispensable for chemistry.

Remark: Niels Bohr's Faraday lecture

It was pointed out by Niels Bohr in his Faraday lecture in 1930 [26] that the description of macroscopic systems in terms of the dynamics of molecular motions is complementary to the thermodynamic description. The conditions allowing a complete mechanical description exclude the possibility of applying thermodynamic concepts. On the other hand, to assign a definite temperature to a system requires conditions of observation under which the particle dynamics escape control.

The molecular theories of type I are well-developed, what we urgently need in chemistry are competing research programs, for example a fully developed type III theory of thermodynamic matter. The development of a truly modern chemical thermodynamics and chemical kinetics as type III theories would allow a much simpler description of macroscopic matter than it is possible from the molecular viewpoint, and would lead to a fruitful synthesis of dialectic opposites.

Remark: The gauge group generates both molecular and substantial chemistry

The symmetry breaking which leads to different molecular species is the so-called *gauge group*. The gauge group for n species is the n -dimensional torus group. Different molecular species are distinguished by *classical* observables which in quantum mechanics are generated by the action of the gauge group in an algebra of type I.

The gauge group is also responsible for the emergence of different chemical potentials characterizing the different chemical substances in quantum theories of type III (such as chemical thermodynamics).

In the same way as the Galilei group generates two complementary mechanical theories – Newtonian mechanics of mass points and quantum mechanics of electrons – the gauge group generates two complementary versions of the notion of species – different kinds of molecules and different kinds of substances. Newtonian point particles and electrons are very different objects but have analogous features because both are elementary realizations of the Galilei group. In a similar fashion molecules and chemical substances have a common group theoretical background but nevertheless they are not related in a simple manner.

10. Wider implications of complementarity

By asserting its complete independence of other forms of learning, modern scientific thought has lost its last link to philosophy and humanities. Fortunately, there are strong tendencies in contemporary culture favoring complementary modes of orientation. In this situation, chemistry is in the unique position of offering an opportunity to recognize the wisdom of complementary views

and to learn complementary ways of thinking by means of simple and well-understood examples.

In quantum mechanics and in theoretical chemistry we accept the necessity of complementary viewpoints. None of them is more authentic than the others, none can replace the others, all are necessary, none is sufficient. The truth about matter is to be found only by admitting all possible frames of reference. Every concept of natural science is relative to the observational means which defines the appropriate frame of reference. Every experimental fact is conditional and context-dependent. The quantum logical fusion of complementary frames of reference creates aspects which did not exist before and allows us to see the universe of discourse as a unified whole.

If we want to explore nature, we have to choose an appropriate context. *Invention is prior to discovery*: only if we have invented a context, we can discover. Science starts with ideas, not with facts. Discoverers have a fixed point of view while inventors create new contexts. For example, Newton's remark that apples are attracted by the earth was not a new empirical fact but a great idea. New ideas are viable if they lead to new viewpoints which can be used to discover new facts.

When complementary views come together they may blend into new thoughts. The result is far more than a mere compromise of the various viewpoints but a richer science which stresses the holistic character of modern scientific thought. The horizon of a creative scientist cannot be stretched far enough, nevertheless science is only one of the many ways to describe some aspects of our world and it cannot define reality. While biology will continue to progress on the mechanistic road for some time, the more developed sciences such as physics and chemistry do away with the subject-object dichotomy and are nowadays more open to admit that science cannot make any categorial statements about the ultimate reality. Science, art, religion and moral philosophy do neither conflict nor have they to say nothing to each other, they rather represent complementary aspects of the same reality. All of them can be accepted, all are necessary, none of them is sufficient. Every view creates a world of possible experience and brings something new into being.

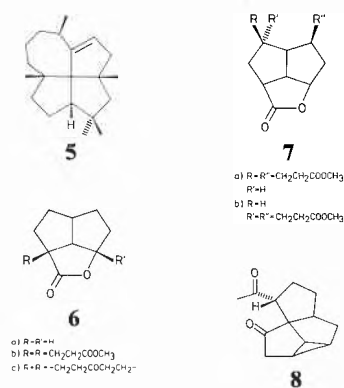
References

- 1 C. A. Truesdell, "The nonlinear field theories in mechanics". In: "Topics in nonlinear physics", ed. by N. J. Zabusky. Springer-Verlag, Berlin, 1968, p. 22.
- 2 M. Eliade, "Myth and reality". Harper and Row, Publishers, New York, 1963.
- 3 I. Newton, "Opticks". Based on the fourth edition, London, 1730. Reprint: Dover Publications, New York, 1952, p. 400.
- 4 W. Ostwald, «Grundriss der allgemeinen Chemie». Verlag von W. Engelmann, 4. Auflage, Leipzig, 1909.
- 5 A. Pickering, "Elementary particles: discovered or constructed?". In: "Proceedings of the International Confer-

experimentellen Nachweis haben sollen. Unseres Wissens ist bisher keines der Moleküle, die quantenchemisch tetrakoordinierten, planaren Kohlenstoff enthalten, experimentell gefasst worden.

Obwohl aus ganz anderen Gründen hergestellt, ist der Vanadiumkomplex $V_2(2,6\text{-dimethoxyphenyl})_4$ **1** bis heute die einzige Verbindung, in der Kohlenstoffzentren mit ihren vier Liganden in einer Ebene liegen (in **1** ist nur die eine der beiden Bindungsebenen dargestellt) [3]. Bestehen die vier Liganden von tetrakoordiniertem Kohlenstoff selbst aus Kohlenstoffatomen, erhält man Kohlenwasserstoffe mit mehr oder weniger stark ausgeprägter *planoider* Konfiguration. Solche Substanzen sind zuerst von Prelog und Haas in Form der Vespirene **2** [4] ($n = 6,7$) hergestellt und von R. Hoffmann, Alder und Wilcox quantenchemisch diskutiert worden [1]. Wegen der aus Hückel-Rechnungen folgenden besonderen Eigenschaften erscheint **3** bemerkenswert [5].

Schema 2:



MINDO/3- und MNDO-Rechnungen haben in der Folge ergeben, dass bei **3** als auch bei dem daraus prinzipiell zugänglichen Dikation und Dianion mit einer teilweisen Einebnung zu rechnen ist [6, 7].

Als geeignetes Zwischenprodukt für die Herstellung von **3** wurde zunächst ein Derivat von **4a**, das als «Tetraquinacan» bezeichnet wird, nämlich das pentacyclische Lacton **4b** synthetisiert. Der gleiche Strukturtyp, in dem wie in **4a** vier Ringe über ein gemeinsames C-Atom miteinander verknüpft sind, findet sich übrigens in dem Diterpen Laurenen **5** [8]. Merkmale der Synthese von **4b** sind: a) die Dialkylierung von **6a**, in der die Stereochemie durch die Lactonbrücke definiert wird, b) die ohne Verdünnungsprinzip in ausgezeichneter Ausbeute ablaufende Dieckmannkondensation von **6b** und c) der transannuläre Carbeneinschub, der über das Tosylhydrazon von **6c** erreicht werden kann [5]. Alternativen der Synthese von funktionalisierten sowie stereoisomeren Tetraquinacanen über die leicht zugänglichen Zwischenprodukte **7a**, **b** [9] und **8** wurden diskutiert.

Autoreferat

Literatur

- 1 R. Hoffmann, R. W. Alder und C. F. Wilcox: J. Am. Chem. Soc. 92, 4992 (1970).
- 2 J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. v. R. Schleyer, R. Seeger und J. A. Pople: J. Am. Chem. Soc. 98, 5419 (1976).
- 3 F. A. Cotton und M. Millar: J. Am. Chem. Soc. 99, 7886 (1977).
- 4 G. Haas und V. Prelog: Helv. Chim. Acta 52, 1202 (1969).
- 5 R. Keese, A. Pfenninger und A. Roesle: Helv. Chim. Acta 62, 326 (1979).
- 6 M. C. Böhm, R. Gleiter und P. Schang: Tetrahedron Lett. 2575 (1979).
- 7 J. Chandrasekhar, E. U. Würthwein und P. v. R. Schleyer: Tetrahedron 37, 921 (1981).

8 R. E. Corbett, D. R. Lauren und R. T. Weavers: J. Chem. Soc. Perkin I, 1774 (1979).

9 H. Schori, B. B. Patil und R. Keese: Tetrahedron 37, 4457 (1981).

Chemische Gesellschaft Fribourg

25. Mai 1982

Prof. Dr. H. R. Hediger, Kantonsschule Rämisbühl, Chemieabteilung, Rämistrasse 54, 8001 Zürich

Stoff und Geist –

Das Image der Chemie in Schule und Gesellschaft

Beunruhigt durch ökologische Probleme und Energiefragen befasst sich ein zunehmender Teil der Öffentlichkeit geistig mit den stofflichen Voraussetzungen menschlicher Existenz, ganz im Gegensatz zur Zeit der Hochkonjunktur, als man bedenkenlos Rohmaterial und Energie verschwendete. Dieses allgemeine Interesse stellt eine Möglichkeit dar, falsche, durch Schlagwörter geprägte Klischees von Chemischer Industrie und Wissenschaft zu korrigieren. Dies geschieht zunächst in der Schule, dann aber auch durch Information an die Öffentlichkeit, z. B. die TV-Spots, Broschüren, Volkshochschule u. a. m.

Im Anfängerunterricht auf der Stufe des 7.–9. Schuljahres wird immer noch zu viel Zeit verloren durch das – sehr oberflächliche – Demonstrieren von Trennoperationen, durch die Diskussion des Unterschiedes von chemischen und physikalischen Vorgängen (was erstens sehr knifflig und zweitens belanglos ist), durch «Zaubertricks» aller Art. Wichtiger wäre, direkt den Atombegriff zu erarbeiten, denn das Wort «Atom» gehört heute zu jedermanns Vokabular, es fragt sich nur, was für Vorstellungen sich damit verbinden.

Bis in die fünfziger Jahre bestand der Chemieunterricht an Mittelschulen aus dem Feststellen und systematischen Beschreiben möglichst vieler experimenteller Tatsachen, mehr oder weniger klar verknüpft durch Regeln und Modellvorstellungen. In den sechziger Jahren wurde jedoch eine modernere Bindungslehre entwickelt: das Elektron wird heute als ladungserfüllter Raum dargestellt, je nach Schultyp wird ein mehr oder weniger ausgearbeitetes wellenmechanisches Modell verwendet. In den siebziger Jahren wagte man einen ebenso grossen Schritt in der Reaktionslehre: als Triebkraft chemischer Reaktionen erwähnte man nicht mehr ausschliesslich die Energieabnahme, sondern man führte auch den Entropiebegriff ein. Jetzt aber zeigte es sich, dass zu viel Theorie betrieben wird: den Schülern fehlt eine genügende Stoffkenntnis, um globale Betrachtungen ökologischer, ökonomischer oder technischer Art anstellen zu können. Die Chemie verlor an Anschaulichkeit, sie hatte keinen Bezug mehr zum praktischen Leben. Daher die Forderung an die Schule: zeigt wieder mehr lustige Experimente, begeistert damit die Schüler! Mit einer Schau von Gags und Zaubertricks ist das Problem aber nicht gelöst: spätestens mit etwa 16 Jahren wollen unsere Buben und Mädchen nicht mehr nur Staunen, sondern sie ahnen etwas von der Systematik in der Vielfalt stofflicher Strukturen, sie suchen nach Organisationskriterien und Prinzipien. Der Lehrer muss daher das Phänomenologische interpretieren anhand einer klar aufgebauten Bindungs- und Reaktionslehre. Jeder Lehrer muss für seine persönlichen Möglichkeiten und für jede Klasse den besten Weg suchen, um – zwischen Theorie und Beschreibung abwechselnd – den ihm anvertrauten jungen Menschen mindestens skizzenhaft alle Facetten der Chemie zu zeigen.

Der Schulunterricht in Chemie erfasst aber leider nur einen kleinen Teil der Bevölkerung. Es ist deshalb erfreulich, dass jetzt grosse Anstrengungen unternommen werden, das breite Publikum über das Wesen der Chemie zu informieren. Dabei ist es weniger wichtig, zu zeigen, was für Luxusgegenstände die Chemie liefert – Fernseher, Kosmetik, Autos –, entscheidender

wäre, zu zeigen, dass nur mit chemischen Mitteln die Probleme angegangen werden können, die sich aus der Bevölkerungsexplosion ergeben: das Phosphat in den Gewässern stammt nur zu einem Viertel aus den Waschmitteln, der Rest stammt aus den Fäkalien, und wer soll diese reinigen, wenn nicht der Chemiker? Das Ausbreiten von Schädlingen und die Versteppung fruchtbarer Gegenden ist weitgehend eine Folge von Monokulturen. Aber bis diese Fehler behoben sind muss *massvoll* und *gezielt* mit Insektiziden gearbeitet werden.

Die Belastung von Luft und Wasser mit unerwünschten oder schädlichen Stoffen ist im Bereich der grossen und immer grösser werdenden Bevölkerungszentren unvermeidlich. Wer soll die Überwachung vornehmen und Auswege finden, wenn nicht der Chemiker? Solche Beispiele wecken Verständnis für die Notwendigkeit chemischen Handwerks und das Interesse für einschlägige Berufe. Sonnenenergie, Recycling, abbaubare Kunststoffe und Insekticide, das sind Beispiele, die vor allem unserer Jugend eine Tätigkeit im Rahmen der Chemie sinnvoll erscheinen lassen.

Die heutige Technik-Feindlichkeit ist nicht nur eine Mode. Sie wurde neben andern Ursachen auch begünstigt durch das ausschliesslich finanziell orientierte Gewinndenken mancher Industrien in den Konjunkturjahren. Der Nichtfachmann ist jetzt skeptisch und verängstigt. Eine Sensationspresse hat es sich zur Gewohnheit gemacht, jede Entwicklung als Weg in die Katastrophe darzustellen. Es ist Aufgabe aller, die eine naturwissenschaftliche Tätigkeit ausüben, zu zeigen, dass sie sich nicht nur persönlich der doppelten Verantwortung einerseits gegenüber der Natur, andererseits der Gesellschaft gegenüber bewusst sind, sondern auch, dass sie als Fachleute in der Lage sind, Lösungen für die heute anstehenden Probleme zu finden.

Autoreferat

Chemische Gesellschaft Zürich

26. Mai 1982

Prof. Dr. *D. Sianesi*, Istituto G. Donegani, Montedison, Via Taramelli 26, I-20124 Milano.

Synthesis and Chemistry of Fluorinated Polyethers

An overview was presented of the past and current researches and of the technologic development in the area of fluorinated polyethers.

These polymers, and especially the completely fluorinated aliphatic polyethers, have attracted considerable interest because of their properties, primarily the high thermal and chemical stability, fully comparable to that of the well known perfluorocarbon polymers. It is however remarked that the presence of the ethereal bonds, improving the flexibility of the polymeric chains, provides the materials with good low temperature properties.

The two major techniques were described that have been recently developed for the synthesis of aliphatic perfluoropolyethers: the synthesis and oligomerization of perfluorinated epoxides, and the direct photoinitiated combination between perfluoroolefins and molecular oxygen.

After a brief description of the first method, a more detailed analysis was presented of the photooxidation processes of fluoroolefins which lead to the substantial formation of oligomeric perfluoroethers often containing even considerable amounts of peroxy bonds. The presentation of the most significant experimental results was followed by a discussion of the complex reaction mechanism which accounts for the various kinetic features of the processes and for the different polyether structures that can be obtained under different reaction conditions.

It was shown that the crude polymers produced by photooxidation can be transformed through the use of thermal and chemical methods into liquid materials displaying very high thermal

stability and chemical inertness. The salient characteristics of different polyethers and copolyethers of this class were reported and a discussion was given of the dependence of their physico-chemical properties on the molecular structure.

In general the properties of these products are very interesting and especially the wide range of existence in the liquid state, the low glass transition temperature, the viscoelastic behaviour, the good lubricating power. Commercial production of some fluids of this class has started in the last years and some information are given about their main applications in various technological fields.

A description was also given of the methods that have been developed in order to prepare oligomeric perfluoropolyethers bearing chemically reactive groups at both chain ends. These telechelic oligomers are regarded as very interesting precursors for the obtainment of new types of macromolecular structures expected to display very good elastomeric properties over a broad temperature range.

The talk included some preliminary results obtained in the synthesis of several polycondensation polymers based on the perfluorinated building blocks, and a discussion on the main properties of these polymers. They are elastomers generally provided with good thermal stability and very good mechanical properties at the lowest temperatures. It was concluded that the synthesis of polymers based on perfluoropolyethers offers many interesting possibilities for further development.

Summarized by the author

Chemische Gesellschaft Zürich

5. Mai 1982

Prof. Dr. *Pierre Vogel*, Institut de chimie organique de l'Université, 2, rue de la Barre, CH-1005 Lausanne

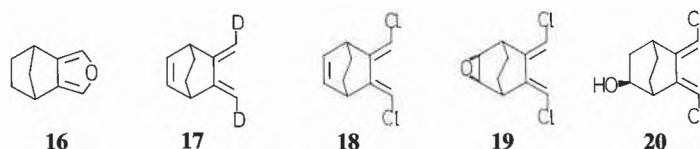
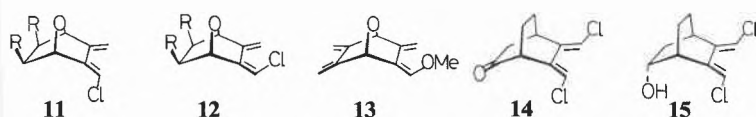
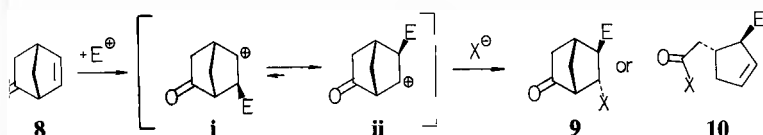
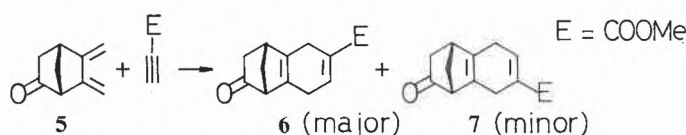
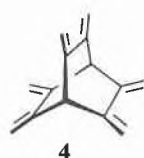
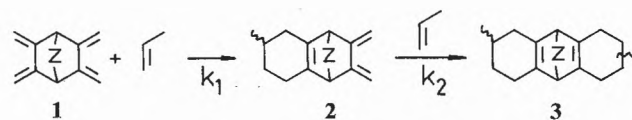
Stereochemistry and Reactivity of π -Systems

The 2,3,5,6-tetrakis(methylene)bicyclo[2.2.n]alkanes **1** [1] are very attractive starting materials for the preparation of polycyclic, polyfunctional systems by two successive Diels-Alder additions with different dienophiles. The ether-tetraene **1** ($Z = 0$), readily obtained in four steps from the non-expensive furan and maleic anhydride [2] can be used to prepare various anthracycline derivatives [3, 4].

There are several possible factors that affect the Diels-Alder reactivity of the tetraenes **1** and that of their corresponding monoadducts **2**. Among them, the difference of exothermicity of the cycloadditions seems to play a dominant role [5] (in agreement with the Bell-Evans Polanyi principle) in making the rate ratio $k_1/k_2 > 100$ for $Z = 0$, CH_2 , $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}=\text{CH}$ (strong dienophiles). A rate ratio $k_1/k_2 \cong 1-10$ was observed for $Z = \text{CH}_2-\text{CH}_2$ and $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ ([2.2.2]hericene **4** [6]). Everytime that the bis-adduct **3** is a barrelene, a norbornadiene or a 7-oxanorbornadiene derivative, the addition $\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{3}$ is estimated less exothermic than that of $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2}$. In the case of the bicyclo[2.2.1]heptene systems, a special electronic destabilization effect intervenes in **3**. It is attributed to $\sigma \leftrightarrow \pi$ destabilizing interactions. The latter are responsible of the π -anisotropy of the 2-norbornene double bond, as predicted by *Fukui* [7] and confirmed experimentally [5, 8, 9].

Remote substitution of the bicyclic skeleton of 2,3-bis(methylene)-norbornanes can induce useful regioselectivities in the cycloadditions of the exocyclic dienes. In the ketone **5**, the homoconjugated carbonyl group acts as an electron donating rather than an electron withdrawing substituent because of a favorable $n(\text{CO}) \leftrightarrow \sigma(\text{C}-1,2) \leftrightarrow \pi(\text{C}-5,6)$ hyperconjugative interaction [10]. With methyl propynoate and methylvinylketone, the «para» adduct **6** are favoured [11]. The relative fast electrophilic additions to the C-5,6 double bond of 2-norborn-5-ene and their high regioselectivity (**8** \rightarrow **9**) can also be

interpreted by invoking the electron donating ability (polarisability) of the $O=C(2)-C(1)$ bonds that overrides the field effect of the carbonyl group and makes the cationic intermediates **ii** more stable than **i**. With «hard» electrophiles and/or strongly ionizing media, the $\sigma(C-1,2)$ bond leakage («frangomic effect» [12]) becomes a favorable process (**8** \rightarrow **10**). This was exploited to develop a regio- and stereoselective synthesis of substituted cyclopentenes of synthetic interest [13].



In the case of the Diels-Alder addition of 2,3,5-tris(methylene)-norbornanes and -7-oxanorbornanes, the homoconjugated methylene function induces a «para» regioselectivity [14]. This type of remote substituent effect allowed the development of a versatile, regioselective synthesis of daunomycin [15].

The face stereoselectivity of the cycloadditions of a number of dienes grafted onto bicyclic skeletons has been evaluated. Strong dienophiles preferred to attack onto the exo face of the 2,3-bis(methylene)-7-oxanorbornanes **11–13** [16] and bicyclo[2.2.2]octane derivatives **14, 15**.

In the case of the (2-norborneno)[c]furan **16**, the endo face was preferred under kinetic and thermodynamic control [5]. With the dienes **17–20** the endo face was also preferred. The larger the electronic demand of the dienophile, the higher was the endo face stereoselectivity. Numerous factors intervene and command the intriguing face selectivity of these reactions [16, 17].

Summarized by the author

References

- 1 A. Chollet, M. Wismer and P. Vogel: *Tetrahedron Lett.* 1976, 4271; R. Gabioud, P. Vogel: *Tetrahedron* 36, 149 (1980); O. Pilet and P. Vogel: *Helv. Chim. Acta* 64, 2563 (1981).
- 2 C. Mahaim, P.-A. Carrupt, J.-P. Hagenbuch, A. Florey and P. Vogel: *Helv. Chim. Acta* 63, 1149 (1980).
- 3 P.-A. Carrupt and P. Vogel: *Tetrahedron Lett.* 1979, 4533.
- 4 Y. Bessière and P. Vogel: *Helv. Chim. Acta* 63, 232 (1980); J. Tamariz and P. Vogel: *ibid.* 64, 188 (1981).
- 5 J.-P. Hagenbuch, P. Vogel, A. A. Pinkerton and D. Schwarzenbach: *Helv. Chim. Acta* 64, 1818 (1981).
- 6 O. Pilet and P. Vogel: *Angew. Chem. I. E.* 19, 1003 (1980).
- 7 S. Inagaki and K. Fukui: *Chem. Lett.* 1974, 509; S. Inagaki, H. Fujimoto, K. Fukui: *J. Am. Chem. Soc.* 98, 4045 (1976), cf. also: N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, P. Caramella and K. N. Houk: *ibid.* 103, 2436 (1981); G. Wipff and K. Morokuma: *Tetrahedron Lett.* 1980, 4445; R. Gleiter and J. Spanget-Larsen, *ibid.* 1982, 927; O. Ermer «Aspekte von Kraftfeldrechnungen», W. Bauer, Verlag, Munich, 1981, p. 314.
- 8 W. H. Watson, J. Galloy, P. D. Bartlett and A. A. M. Roof: *J. Am. Chem. Soc.* 103, 2022 (1981).
- 9 A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, J. H. A. Stibbard, P.-A. Carrupt and P. Vogel: *J. Am. Chem. Soc.* 103, 2095 (1981).
- 10 P. A. Carrupt and P. Vogel: *Tetrahedron Lett.* 1981, 4721.
- 11 M. Avenati, P.-A. Carrupt, D. Quarroz and P. Vogel: *Helv. Chim. Acta* 65, 188 (1982).
- 12 A. Eschenmoser and A. Frey: *Helv. Chim. Acta* 35, 1660 (1952); C. A. Grob, *Angew. Chem.* 88, 621 (1976); cf. also: R. Hoffmann: *Acc. Chem. Res.* 4, 1 (1971).
- 13 P.-A. Carrupt and P. Vogel: in preparation.
- 14 L. Schwager, J.-L. Métal, J. Tamariz and P. Vogel: in preparation.
- 15 J. Tamariz: Dissertation, University of Lausanne, 1982.
- 16 C. Mahaim and P. Vogel: *Helv. Chim. Acta* 65, 866 (1982).
- 17 M. Avenati and P. Vogel: *Helv. Chim. Acta* 65, 204 (1982).

Chemische Gesellschaft Zürich

23. Juni 1982

Prof. Dr. M. Julia, Ecole Normale Supérieure, Laboratoire de Chimie, 24, Rue Lhomond, F-75231 Paris Cedex 05

Problems and Progress in Biomimetic Terpene Synthesis

Considerable knowledge has accumulated about terpene biosynthesis since the «Biomimetic Isoprene Rule» was first proposed.

The reactions catalysed by three enzymes were compared. Prenyl transferase controls the 1'-4 attachment of dimethylallyl (resp geranyl) pyrophosphate to isopentenyl pyrophosphate to produce geranyl (resp farnesyl) pyrophosphate.

Squalene synthetase brings about the attachment of two farnesyl residues to each other in the 1'-2 and 1'-3 manner.

Isopentenyl pyrophosphate isomerase catalyses the isomerisation of dimethyl allyl and isopentenyl pyrophosphates.

The stereochemical course of these reactions has been elucidated thanks to the work of Cornforth, Popjack, Rilling, Poulter among others.

Similarities and differences between these processes were pointed out concerning the formation of C—C bonds, and the regioselectivity of proton removal.

Several means of bringing about prenylation of sp^2 carbon in compounds of the isopentenol or dimethylallyl alcohol types were discussed.

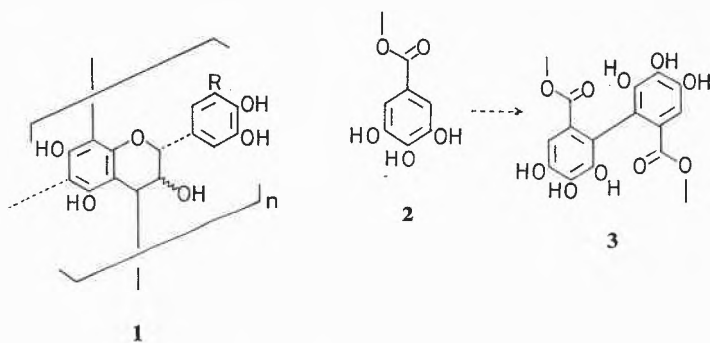
Applications to several synthetic problems in terpene chemistry were presented.

Some of the techniques developed for this purpose proved useful for the alkylation of sulphides. The sulphonium salts particularly the allylic ones, thus made readily available, showed remarkable alkylating properties particularly in a two phase system. The reactivity of allylic sulphonium salts was considerably enhanced by cuprous salts.

The regioselectivity α/γ of the nucleophilic substitution with or without catalysis were compared.

The position of the double bond in the products formed by prenylation of isopentenyl derivations and their homologs points to a participation of the oxygen function in the proton removal. A possible role of the phosphate residue in isopentenyl pyrophosphate was considered. Based on these ideas a model for isopentenyl phosphate isomerase was presented.

Summarized by the author



bolism and not, in the general case, the secondary metabolites themselves which are of importance to the organism.

Polyphenols are a distinctive group of higher plant secondary metabolites whose structure and stereochemistry show a number of subtle and novel features. They are divisible into two broad classes [2]:

- (i) proanthocyanidins (1, R = H and/or OH) and
- (ii) esters of gallic acid (2) and hexahydroxydiphenic acid (3), usually with *D*-glucose.

For both classes of polyphenols their mode of synthesis in the plant is unique since it permits molecular species in many cases of 2–3000 daltons and in some in excess of 15000 daltons to be elaborated. Whilst the structural patterns distinguished amongst gallic acid metabolites are highly reminiscent of those found in other more familiar variants of secondary metabolism, e. g. polyketides in moulds, studies of proanthocyanidin biosynthesis point to the intriguing possibility that these polyphenols are synthesised by reactions which are not under direct enzymic control.

Complex plant polyphenols readily and reversibly associate with proteins, polysaccharides and some alkaloids and they may precipitate them from solution. Studies of these characteristic properties provide a means to examine some of the purported roles of polyphenols as higher plant secondary metabolites. Quantitative measurements (microcalorimetry, equilibrium dialysis) show that whilst these properties are a direct extrapolation of those of simple phenols the structural device symbolised by the plant polyphenols represents a very effective embodiment of these characteristics. The efficacy of a polyphenol in its association with macromolecules is however not simply a function of its molecular size, and the evidence now available shows that as the flexibility of the polyphenol is decreased by conformational constraints (proanthocyanidins) or by cross linking (hexahydroxydiphenyl esters) then so also is its freedom and ability to enter into complexation. These observations have important implications in relation to possible roles played by polyphenols in plants.

Summarized by the author

References

- 1 T. A. Geissman and D. H. G. Crout: "Organic Chemistry of Secondary Plant Metabolism", Freeman Cooper, San Francisco, 1969.
- 2 E. Haslam in "The Biochemistry of Plants", Vol. 7 "Secondary Plant Products", editor E. E. Conn, Academic Press, New York, 1981, 527.

Chemische Gesellschaft Zürich

30. Juni 1982

Prof. Dr. Edwin Haslam, Department of Chemistry, University of Sheffield, Sheffield S3 7HF (England)

Plant Polyphenols and their Association with Proteins

For almost 200 years the elucidation of various facets of the chemistry – structure, stereochemistry, reactivity, synthesis and biosynthesis – of natural products has been a dominant theme of organic chemistry. With the flowering of biochemistry in the twentieth century there came the realisation that for some natural products, (e. g. α -amino acids, fatty acids, nucleotides), a distinctive role in the life of all organisms could be assigned. In contrast an infinitely greater body of natural products still appear to play no explicit function in the economy of the producing organism. These substances have, for this reason, often been collectively designated as *secondary metabolites* [1].

Although the question "what purpose does this event serve" is an inadmissible one in both physics and chemistry, the properties of a living system cannot be fully explored without some reference to the ends which they serve. Accordingly investigators have focussed attention in recent times on the role of secondary metabolism in plants and micro-organisms. Various suggestions have been put forward. One view which has gained increasing prominence is that an organisms capacity both to defend itself against predation and to attract other organisms has included the evolution of an ability to synthesise an array of secondary substances. Alternatively several propositions centre on the suggestion that it is the processes of secondary meta-

Angewandte Chemie / Chemie-Ingenieurwesen

Die anodische Oxidation von Diaceton-L-sorbose. Ein neues Beispiel einer elektroorganischen Synthese im technischen Massstab*

Peter Seiler**

Zentrale Forschungseinheiten, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Postfach, CH-4002 Basel

Peter M. Robertson

Technisch-Chemisches Laboratorium, ETHZ, Universitätsstr. 6, CH-8006 Zürich

Abstract

There has been much discussion on the relative merits and disadvantages of electroorganic synthesis on an industrial scale. The arguments are presented here in relation to the historical aspects, the breakthrough in the 1960's with large tonnage production (adiponitrile), but more especially with reference to the latest technical scale electrolysis, namely the oxidation of diacetone-L-sorbose to diacetone-2-keto-L-gulonic acid, a stage in the synthesis of vitamin C.

1. Einleitung

Unter 50 Chemikalien, die in den Vereinigten Staaten den tonnagemässig grössten Ausstoss aufweisen, werden zwei elektrolytisch hergestellt: Natronlauge und Chlor mit je rund 11 Mio Tonnen im Jahre 1981 [1]. Von den unzähligen Synthesestufen in der Produktion organischer Verbindungen werden lediglich ein Dutzend elektrochemisch durchgeführt [2,3]. Weltweit werden weniger als 0.1% des Produktionswertes aller organischen Chemikalien elektrochemisch erzeugt [2,4], ein Grossteil davon in einem einzigen Prozess, der Synthese von Adiponitril. Weshalb assoziiert man mit dem Stichwort Elektrochemie Begriffe wie Batterie, Aluminiumproduktion, pH-Elektrode, eventuell Polarographie als analytisches Mittel oder die Chloralkalielektrolyse, wieso hingegen bildet die Elektrochemie in der organischen Synthese die Ausnahme? Sicherlich nicht, weil die organische Elektrochemie ein Spross unserer Tage wäre und somit einer angemessenen Zeit bedürfte, um die industrielle Reife zu erlangen. Bereits kurz nach der Entwicklung der Voltaschen Säule elektrolysierten *Grimm* [5] und *Arnim* [6] 1801 verschiedene organische Flüssigkeiten wie Wein, Pflanzenschleim, Blut und Urin. *Arnims* naturwissenschaftliche Begeisterung machte bald seiner musischen Begabung Platz, man erinnert sich seiner als Dichter der Romantik und Mitherausgeber von «Des Knaben Wunderhorn» [7] und nicht

als Elektrochemiker. *Grimm* ist hingegen mit keinem der Märchenerzähler identisch [8].

Mit ein Grund für die Vernachlässigung der organischen Elektrosynthese mag sein, dass lange Zeit in Lehrbüchern der organischen Chemie die Elektrochemie meist kaum der Erwähnung wert befunden wurde. Heute ist diese Lücke gefüllt, mehrere Monographien, die sich speziell der organischen Elektrosynthese widmen, wurden herausgegeben [2,9-16], wie auch eine Bibliographie sämtlicher Publikationen, die organische Elektrosynthese im Zeitraum 1801-1975 betreffend [17]. Alljährlich erscheinen Übersichtsartikel der neuesten Literatur [18,19]. In diesen Büchern ist auch aufgeführt, welche Vor- und Nachteile die organische Elektrosynthese auszeichnen. Obwohl man aufgrund der spärlichen industriellen Anwendungen annehmen müsste, die Nachteile überwiegen, sollte dies gemäss den Lehrbüchern rein zahlenmässig kaum der Fall sein.

2. Vor- und Nachteil der organischen Elektrosynthese

Folgende Vorteile werden aufgeführt:

- Es fallen keine Nebenprodukte in stöchiometrischer Menge an wie z.B. bei Oxidationen mit Mangandioxid und Chrom(VI)salzen oder bei Reduktionen mit Zink.
- Grössere Selektivität und somit höhere Reinheit sind möglich, da potentiostatisch elektrolysiert wird.
- Die Reaktionsbedingungen sind milder, da in der Regel auf höhere Drücke und Temperaturen verzichtet werden kann.
- Im gleichen Reaktor können an der Anode und an der Kathode gleichzeitig zwei verschiedene Produkte hergestellt werden.
- Elektrosynthesen sind leicht kontrollierbar, da die Reaktion ohne Verzögerung eingeleitet oder abgebrochen werden kann.
- Die Menge der zugeführten Energie ist genau dosierbar.

* Eingang des Manuskriptes 2.6.1982

** Korrespondenzautor

- Elektrischer Strom ist billig, bzw. die Stromkosten steigen weniger rasch an als die Kosten anderer Energieträger.

In einzelnen Fällen gilt zudem:

- Es ist kein anderer Syntheseweg bekannt, der eine akzeptable Ausbeute ergibt.
- Auf dem elektrochemischen Wege sind weniger Stufen nötig.
- Es kann ein billigeres Ausgangsmaterial verwendet werden.

Den Vorteilen werden folgende Nachteile gegenübergestellt:

- Das Übertragen einer Reaktion vom Labor in den technischen Massstab (scale-up) ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, wobei die Zurückhaltung des Betriebstechnikers einer neuen Technologie gegenüber gebührend berücksichtigt werden muss.
- Passivierung oder Korrosion der Elektroden.
- Es müssen zu viele und zudem voneinander abhängige Variablen untersucht bzw. optimiert werden.
- Die Stromkosten sind zu hoch.
- Elektroorganische Reaktionen sind zu langsam, bzw. es sind unverhältnismässig grosse Elektrodenoberflächen notwendig, die zu einer Zellenzahl mit grossem Raumbedarf führen.
- Oft ist die Leitfähigkeit zu gering.
- Die Löslichkeit von organischen Reaktionspartnern ist zu gering.
- Es ist ein teures Leitsalz nötig.
- Bei Elektrolysen in wässrigen Lösungen wird Wasser zersetzt, wobei explosionsfähiges Knallgas entsteht.
- Katalytische Luftoxidationen oder Reduktionen mit Wasserstoff werden gut beherrscht und sind elektrochemischen Prozessen bezüglich Einfachheit und Ökonomie weit überlegen.

Es ist nicht dem Zufall zuzuschreiben, dass sich in der obigen Aufzählung Vor- und Nachteile die Waage halten. Eine gewisse Willkür bei der Auswahl der zitierten Vor- und Nachteile ist jedoch nicht zu verhehlen. Zudem haben die verschiedenen Argumente je nach Autor unterschiedliche Gewichte. Beispielsweise wurde von der organischen Elektrosynthese als schlafendem Riesen gesprochen, teilweise erklärte man sich jedoch mit dem Adjektiv nicht einverstanden [20]. Es wurde eingeräumt, dass es auch Nachteile und Grenzen der elektroorganischen Synthese gebe, diese jedoch nur in seltenen Fällen prohibitiv seien [12]. Der Ausdruck «gedämpfter Optimismus» wurde geprägt [21]. Am andern Ende der Beurteilungsskala steht das Eingeständnis, dass das Interesse an der technischen und ökonomischen Entwicklung von elektroorganischen Synthesen in den letzten fünf Jahren ständig abgenommen habe, sei es, weil die Erwartungen zu hoch geschraubt, sei es, weil die technischen Schwierigkeiten unterschätzt worden waren [22]. Erteilen wir schliesslich *Danly* das Wort, dem Leiter der Entwicklung der Elektrohydrodimerisierung von Acrylnitril,

des erfolgreichsten elektroorganischen Prozesses, der die Problematik auf drei Voraussetzungen reduziert, die erfüllt sein müssen, um einen Erfolg zu erzielen: A combination of novel chemistry, determination of the development and plant technical personnel, and the unwavering support of their management [23].

Die Analyse existierender elektroorganischer Prozesse bietet sich als Mittel an, um eine Antwort auf die einleitende Frage zu erhalten [4,24,25]. Unserer Meinung nach ist auch dieser Weg steinig. Im Gegensatz zu Arbeiten an Universitäten, deren Resultate publiziert werden, werden weder Einzelheiten eines industriellen Prozesses noch Kostenkalkulationen publik. Es wurde auch versucht, einen Teilaspekt, den Energieverbrauch desselben Prozesses, bei chemischer oder elektrochemischer Durchführung quantitativ zu erfassen. Diese Berechnungen weisen Unsicherheiten bis zu 50% auf [26]. Die Abschätzung aller Parameter wie Investitions- und Produktionskosten, Energieverbrauch, Entsorgung etc. ist umso schwieriger. Zudem können einzelne Elemente kurzfristig ändern. Ein quantitativer Vergleich eines chemischen und eines elektrolytischen Prozesses kann wohl erst nach der Pilotierung beider Alternativen gezogen werden, was bereits den Einsatz namhafter Mittel bedingt.

3. Bestehende industrielle elektroorganische Verfahren

In der Folge sollen die existierenden industriellen organischen Elektrosynthesen angeführt werden. Sie sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Dabei stützen wir uns auf Zusammenfassungen [2-4,22,25-32], die

Tabelle 1: Industrielle elektroorganische Synthesen [3].

Edukt	Produkt	Hersteller
Acrylnitril	Adiponitril(R)	Monsanto (US,UK) Asahi (Japan)
Alkylmagnesiumchlorid	Tetraalkylblei(O)	Nalco (US)
Furan	2,5-Dimehtoxydihydrofuran(O)	BASF (BRD) (Japan)
Tetrahydrocarbazol	Hexahydrocarbazol(R)	BASF (BRD)
Nitrobenzol	p-Aminophenol(R)	Holliday(UK) (Japan)
Anthracen	Anthrachinon(I)	Holliday (UK)
Kohlenwasserstoffe aliph. Carbonsäuren	fluorierte Verbindungen(O)	Dai Nippon (Japan)
Oxalsäure	Glyoxylsäure(R)	(Japan)
Azelainsäure- monomethylester	Tetradecandisäure(O)	Soda Aromatic (Japan)
Maleinsäure	Bernsteinsäure(R)	(Indien)
Glucose	Gluconsäure(O)	(Indien)
Pyridin	Piperidin(R)	Robinson(UK)

(O) Oxidation (R) Reduktion (I) Indirekte Oxidation

meist in Organen publiziert worden sind, welche dem Nichtelektrochemiker insbesondere deutscher Zunge weniger vertraut sind. Nicht allgemein bekannt ist hingegen die technische Entwicklung der anodischen Oxidation von Diaceton-L-sorbose [33,34], bei der deshalb etwas länger verweilt werden soll. Eine Monographie, welche die industrielle Anwendung elektroorganischer Synthesen zum Thema hat, wird nach Angabe der Autoren Ende 1982 erscheinen [35].

Die erfolgreichste elektroorganische Synthesestufe ist die elektrochemische Hydrodimerisierung (EHD) von Acrylnitril zu Adiponitril (ADN), einem Zwischenprodukt der Nylon-66-Synthese. Die diesbezüglichen Publikationen [23,36,37] gehören zur Pflichtlektüre jedes Interessierten, nicht zuletzt, weil die Autoren auch einen Einblick in den Kontext gewähren. 1959 begann *Baizer*, der seit einem Elektrochemiekurs während seines Studiums 25 Jahre zuvor nie mehr mit der Elektrosynthese in Berührung gekommen war, bei Monsanto mit der EHD von Acrylnitril im Labor-massstab. Das Zweimannteam war erfolgreich, so dass 1961 die Pilotierung vorgeschlagen werden konnte. Obwohl auch die Entwicklungsabteilung über keinen erfahrenen Elektrochemiker verfügte, gelang es *Danly* und seinem Team, diesen Prozess bis zum gesetzten Termin (1965), zu welchem zusätzliche Adiponitrilkapazität verfügbar sein musste, zur Produktionsreife zu entwickeln. Dabei muss berücksichtigt werden, dass für die Entwicklung lediglich etwas mehr als ein Jahr zur Verfügung stand, da der Bau der Produktionsanlage zwei Jahre in Anspruch nahm. Die anfängliche Kapazität von 14'000 t/a wurde vervielfacht und beträgt heute weltweit über 200'000 t/a. Entscheidend für die Ausweitung war die Tatsache, dass das Verfahren technologisch ständig weiterentwickelt wurde. Während zu Beginn geteilte Zellen mit Kationenaustauschermembranen als Diaphragmen verwendet wurden, kommen heute ungeteilte Zellen zum Einsatz, was eine namhafte Reduktion der Investitions- und Wartungskosten mit sich brachte. Zudem resultierte eine Verringerung des Energiebedarfs von 6.6 auf 2.4 kWh/kg ADN. Als bipolare Elektroden werden Stahlplatten (Anode) verwendet, die einseitig mit einer dünnen Cadmiumschicht (Kathode) plattiert sind. Die durch Inhibitoren verlangsamte Korrosion der Elektroden ist erwünscht, da derart die Elektrodenoberflächen ständig erneuert werden. Neben Monsanto bearbeiteten auch verschiedene andere Firmen diese EHD. Der Grossteil des ADN wird immer noch chemisch hergestellt, indem Adipinsäure in ADN überführt wird [25].

Es mag verwundern, dass bei Monsanto offenbar keine weiteren organischen Elektrosynthesen im technischen Massstab betrieben werden. Zu dieser Frage äusserte sich *Wagenknecht* [4]. a) Elektrolytisch generierte Carboniumionen reagieren mit Kohlenmonoxid, anschliessende Hydrolyse führt zur Carbonsäu-

re. Trotz guten Ausbeuten musste die weitere Entwicklung nicht näher beschriebener Beispiele bei Monsanto eingestellt werden, da die als Elektrolyt verwendete Fluorsulfonsäure nicht stabil war. b) Die elektrolytische Oligomerisierung eines substituierten Phenols, deren Endprodukt als Antioxidans für Polyäthylen als elektrisches Isoliermaterial vorgesehen war, wurde gut beherrscht. Eine bei Monsanto entwickelte chemische Alternative erwies sich jedoch als billiger. c) Die kathodische Reduktion von Benzol zu 1,4-Cyclohexadien in einer wässrigen Lösung eines quaternären Ammoniumsalzes als Leitelektrolyt wurde als erfolversprechende Alternative zur Reduktion nach Birch mit Natrium in Ammoniak angesehen. 1,4-Cyclohexadien ist andern Zusätzen bei der Kopolymerisation von Styrol und Acrylnitril überlegen, die das Molekulargewicht des Polymeren steuern. Das Polymere hätte als Rohstoff für Getränkeflaschen eingesetzt werden sollen. Die FDA verbot diese Anwendung, da Spuren des karzinogenen Acrylnitrils im Polymeren nachgewiesen worden waren. d) Eine Stufe in der Produktion eines Polyesters konnte elektrochemisch durchgeführt werden: Die reduktive Kupplung von p-Hydroxybenzaldehyd ergab eine Selektivität von 95% bei 95% Konversion. Bei der Pilotierung des Verfahrens wurden jedoch weit geringere Selektivitäten erreicht. Wegen des hohen Preises des Ausgangsproduktes mussten die Arbeiten an diesem Projekt eingestellt werden.

Beinahe gleichzeitig mit der oben beschriebenen EHD wurde 1964 die industrielle elektrochemische Produktion von Tetraalkylbleiverbindungen als Antiklopfmittel eingeführt. An Bleianoden reagiert Alkylmagnesiumchlorid zur Tetraalkylbleiverbindung, wobei die Schüttanode aus Bleigranalien verzehrt wird. Die Zukunft dieses Prozesses hängt weitgehend von den behördlichen Auflagen in bezug auf den Bleigehalt von Benzin ab. Es ist verständlich, dass dank den zwei genannten industriellen Prozessen die organische Elektrosynthese Mitte der sechziger Jahre einen gewaltigen Auftrieb erhielt.

Nach der Aufstellung von *Baizer* [3] zu schliessen, ist BASF die in Europa hinsichtlich elektroorganischen Synthesen führende Firma. Neben den in Tabelle 1 erwähnten Prozessen wurden folgende Stufen mindestens pilotiert: Die Oxidationen von Butindiol zu Acetylendicarbonsäure, von Propargylalkohol zu Propiolsäure, von 2-Methylnaphthalin zu 2-Methyl-1-naphthylacetat, von Propylen zu Propylenoxid, von Adipinsäurehalbestern zu Sebacinsäurediestern, die Reduktionen von Anthranilsäure zu o-Aminobenzylalkohol, von Nitrobenzol zu p-Anisidin, von Phthalsäure zu Dihydrophthalsäure, von 1-Nitronaphthalin zu 1-Amino-4-methoxynaphthalin, von m-Nitrobenzolsulfonsäure zu Metanilsäure und von Aceton zum Pinakol. Darüber hinaus wurden bei BASF neue Zellen und verbesserte Elektroden ent-

wickelt. Weitere Schwerpunkte der industriellen elektroorganischen Synthese sind in Grossbritannien, Japan, Indien [38] und vermutlich in der Sowjetunion zu finden.

An einem Symposium über industrielle Aspekte der elektroorganischen Chemie, das vom 9.-14. Mai 1982 in Montreal, Kanada, stattgefunden hat, ergab sich die Gelegenheit zu erfahren, ob neue Prozesse industriell durchgeführt werden. Unter der Vielzahl von Vorträgen, die sich mit der Möglichkeit der Anwendung der organischen Elektrolyse befassten, stach derjenige von *Degner* und *Hannebaum*, BASF, hervor: Nach erfolgreichen Pilotversuchen sei die elektrochemische Produktion von 5 Tonnen Naphthylacetat pro Monat — ausgehend von Naphthalin — aufgenommen worden. *Hansell* (Bridge Chemicals, England) berichtete über die erfolgreiche Pilotierung der kathodischen Reduktion von 5-Methyl-4-imidazolcarbonsäureester zum entsprechenden Alkohol. Die Kommerzialisierung dieses Prozesses, der zu einem Zwischenprodukt eines Pharmakons führt, unterblieb. Obschon die elektrochemische Alternative überlegen sei, wäre eine zu aufwendige Neuregistrierung nötig gewesen. Infolge der üblichen Geheimhaltung ist es nicht von der Hand zu weisen, dass gelegentlich weitere elektroorganische Reaktionen technisch realisiert werden.

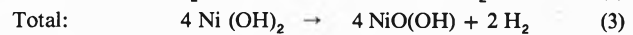
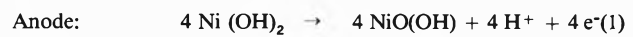
4. Die anodische Oxidation von Diaceton-L-sorbose

4.1 Grundlagen

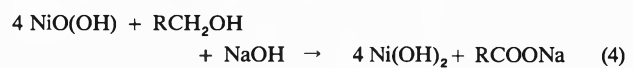
Die Synthese von Vitamin C (Ascorbinsäure) nach *Reichstein*, die bald ein halbes Jahrhundert nach ihrer Konzeption immer noch die Basis für die industrielle Produktion darstellt, geht von D-Glucose aus [39]. Der erste Schritt ist die Hydrierung zu D-Sorbit. In den Jahren 1937-1948 wurde von der Atlas Powder Co. in den Vereinigten Staaten eine Produktionsanlage zur kathodischen Reduktion von D-Glucose im 1000 jato Massstab betrieben. Dieses Verfahren wurde dann aber zugunsten der katalytischen Hydrierung aufgegeben, unter anderem weil der Prozess verfahrenstechnisch nicht kontinuierlich auf den neuesten Stand gebracht worden war [30]. Die anodische Oxidation von Sorbit wie auch von Sorbose führt zu einer Vielfalt von Reaktionsprodukten [40,41]. Nach der *Reichsteinschen* Synthese wie auch im technischen Verfahren werden fünf der sechs oxidierbaren Gruppen geschützt, indem die mit der L-Sorbose im Gleichgewicht vorliegende L-Sorbofuranose mit Aceton behandelt wird. Die übrigbleibende primäre Alkoholgruppe der Diaceton-L-sorbose (DAS) kann jetzt z.B. mit Kaliumpermanganat, Natriumhypochlorit (Bleichlaug) oder katalytisch mit Sauerstoff zur Diaceton-2-keto-L-gulonsäure (DAG) oxidiert werden. Bereits 1945 lagen Patente vor, die eine anodische Oxidation von DAS zu DAG in alkalischer Lö-

sung an Nickelanoden beanspruchten [42]. Damit können zwei Reaktionsstufen, nämlich die elektrolytische Herstellung von Permanganat oder Hypochlorit und die anschliessende chemische Oxidation von DAS, in einer einzigen Stufe vereinigt werden. Die folgenden formalen Gleichungen beschreiben die Reaktion:

Elektrochemische Reaktion



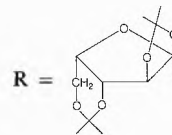
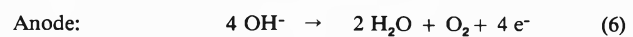
Chemische Reaktion:



Gesamtreaktion:



Elektrochemische Nebenreaktion:



In den sechziger Jahren wurde diese Idee bei Roche, Nutley, aufgenommen mit dem Ziel, ein technisches Verfahren zu entwickeln. Dieser Versuch scheiterte aus folgenden Gründen: Infolge der Langsamkeit der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion (4) muss die Elektrolyse von DAS bei niedrigen Stromdichten durchgeführt werden. Dies bedingt grosse Elektrodenoberflächen, was seinerzeit zu einer hohen Zellenzahl und somit prohibitiv hohen Investitionskosten geführt hätte. Bei höheren Stromdichten wird infolge der Nebenreaktion (6) Sauerstoff entwickelt. Um diesen Sauerstoff vom kathodisch generierten Wasserstoff zu trennen, wurden geteilte Zellen nach dem Filterpressenprinzip eingesetzt. Die eingesetzten Membranen erwiesen sich aber nicht als genügend robust, sie mussten nach kurzen Betriebszeiten ersetzt werden. Zudem hätten infolge der Sauerstoffentwicklung niedrigere Stromausbeuten und damit höhere Energiekosten in Kauf genommen werden müssen. Kurz danach erschien eine Reihe von Arbeiten einer russischen Arbeitsgruppe unter *Fioshin* [43-47], die sich sehr intensiv mit der anodischen Oxidation von DAS zu DAG beschäftigte. Im Leningrader Vitamin-Kombinat soll DAS anodisch in konventionellen Zellen im technischen Massstab zu DAG oxidiert werden [48]. Die unterschiedlichen Ergebnisse bei der Technifizierung dieser Stufe in den USA und in der Sowjet-

union können als Indiz dafür gewertet werden, dass auch in der industriellen organischen Elektrosynthese die ökonomischen und marktpolitischen Voraussetzungen und verfahrenstechnischen Randbedingungen, die den Erfolg oder Misserfolg bestimmen, in Westeuropa und in den USA mit denjenigen in andern Ländern nicht identisch sind. Ein weiteres Beispiel (Indien) diskutiert *Jansson* [38].

Vértes und *Horányi* [49,50] veröffentlichten eine Reihe von Resultaten bei der anodischen Oxidation von primären Alkoholen — darunter DAS — an Nickelanoden in alkalischer Lösung. Ihre Interpretation deckte sich nicht mit derjenigen von *Fleischmann*, *Korinek* und *Pletcher* [51], die die Oxidation von Alkoholen und Aminen an Anoden aus Nickel, Kupfer, Kobalt und Silber beschrieben und die Primärreaktion untersuchten. Die obigen Gleichungen (1) - (6) stützen sich auf diese Arbeit. Es wurde auch vorgeschlagen, Nickelhydroxid durch Eisenhydroxid zu ersetzen [52].

4.2. Die Swiss-Roll-Zelle

1973 wurde an der ETH, Zürich, eine elektrochemische Zelle entwickelt [53], die der Untersuchung der anodischen Oxidation von DAS einen neuen, entscheidenden Impuls verlieh. Der Name «Swiss-Roll» ist identisch mit der britischen Bezeichnung für einen Kuchen, der unserer Konfitüren-Roulade recht nahe kommt. Eine Metallfolie 1 wird mit einem dünnen Kunststoffnetz 2 (Isolator) bedeckt, eine weitere Metallfolie 3 und schliesslich ein zweites Kunststoffnetz 4 werden darauf gelegt. Diese Elektrodenanordnung wird um eine Achse 5 gewickelt, die entstehende Rolle in einen zylindrischen Behälter transferiert und dieser oben und unten mit Deckeln verschlossen, wie es in Patenten [54] detailliert beschrieben ist. Diese ungeteilte Zelle hat mindestens zwei attraktive Vorteile. Der Elektrodenabstand ist gering, was zu kleinen Spannungsabfällen und somit geringen Verlusten an elektrischer Energie infolge Joulescher Wärme führt. Das Verhältnis von Elektrodenoberfläche und Reaktorvolumen (d.h. die spezifische Elektrodenoberfläche der Zelle) ist sehr günstig, die Verwendung niedriger Stromdichten führt deshalb nicht zu einem grossen Raumbedarf. Beinahe gleichzeitig wurde von *Williams* [55] eine Zelle entwickelt, die ähnliche Eigenschaften aufweist.

4.3. Minipilotversuche

Konzentrierte sich die Arbeitsgruppe an der ETH darauf, den Mechanismus der anodischen Oxidation von Alkoholen an Nickelanoden zu untersuchen [56], das Zell-Design zu verbessern [31,57-61] und neue Anwendungsmöglichkeiten für den Einsatz der Swiss-Roll-Zelle zu finden [62,63], so wurde bei Roche versucht, die Technifizierung der elektrochemischen Reaktion und des elektrochemischen Reaktors zu ermög-

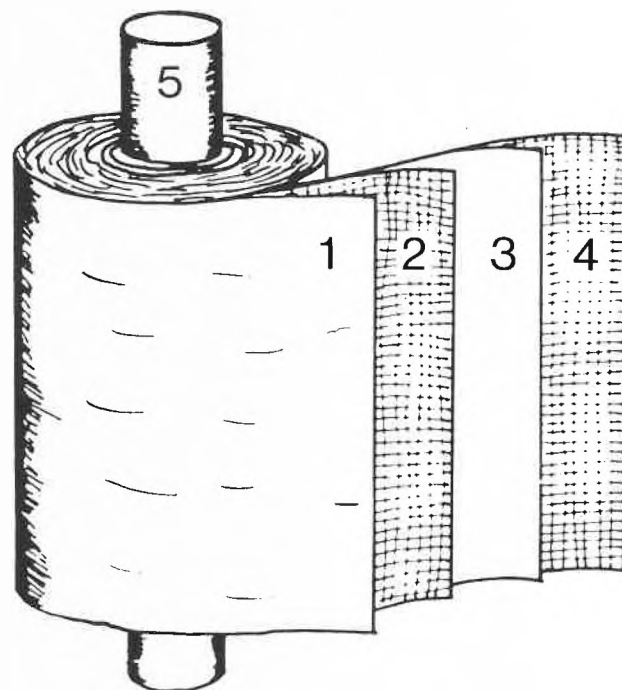


Abb. 1: Aufbauprinzip der Swiss-Roll-Zelle

lichen. Grund dafür war die Ansicht, dass die früher angetroffenen Schwierigkeiten stark vermindert, wenn nicht ausgeräumt werden könnten, weil Swiss-Roll-Zellen hohe spezifische Elektrodenoberflächen aufweisen, weshalb trotz hohen Stromstärken niedrige Stromdichten resultieren. Da deshalb nur wenig Sauerstoff produziert wird, kann auf eine Membran verzichtet werden.

In Abb. 2 ist das Prinzip des verwendeten Kreislaufs dargestellt. Bei 1 und 2 werden die vom Betrieb anfallende, technische DAS-Lösung und wässrige Natronlauge zudosiert. Die alkalische DAS-Lösung wird mit der Pumpe 3 durch den Durchflusszähler 4 und die monopolare Swiss-Roll-Zelle 5 mit Nickelelektroden von je 3 m² Oberfläche durchgepumpt. Die Elektrolytlösung gelangt via Wärmetauscher 6 ins Absetzgefäss 7. Der kathodisch entstehende Wasserstoff trennt sich von der Flüssigkeit und entweicht via Gasuhr 8 und Sauerstoffmessgerät 9 bei 10. Beim Überlauf 11 verlässt ein Teil der Reaktionslösung den Kreislauf. Batchversuche ergaben, dass zwischen der verwendeten Stromdichte und der DAS-Restkonzentration, bei der die Nebenreaktion (6) wirksam wird, ein linearer Zusammenhang besteht. Dies bedeutet, dass der Sauerstoffanteil im Wasserstoffstrom als Steuergrösse für

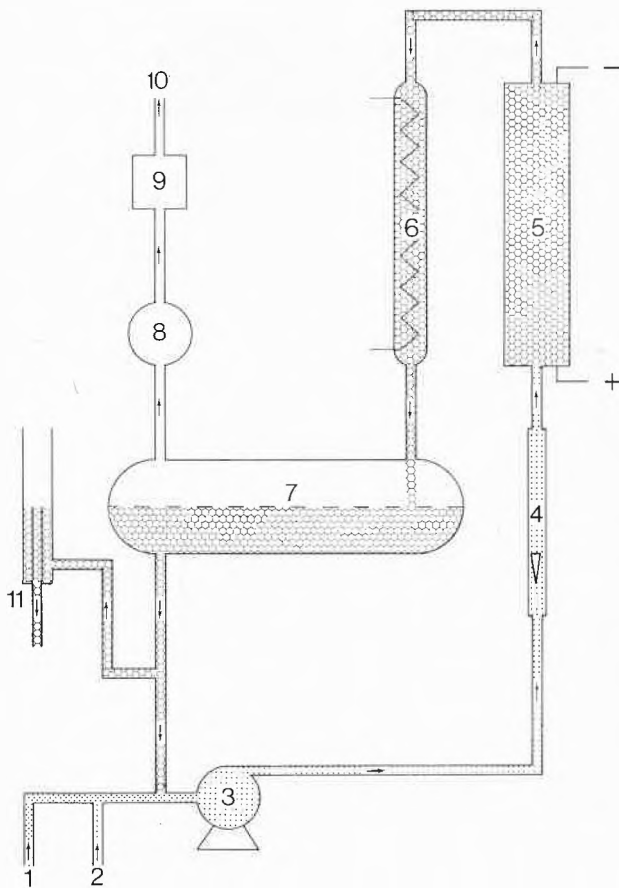


Abb. 2: Schema der Minipilotanlage

den Oxidationsgrad benutzt werden kann. Im kontinuierlichen Betrieb wurde eine zweistufige Kaskade simuliert, indem die Reaktionslösung nach der ersten Stufe in einem Zwischentank aufgefangen und dann bei niedrigerer Stromstärke ein zweites Mal eingesetzt wurde. Zu Beginn der Oxidation in der 1. und 2. Stufe wurden bei konstanter Stromstärke 10 Liter Lösung oxidiert und beim Auftreten von Sauerstoff mit der Zudosierung von DAS-Lösung begonnen. Bei konstantem Sauerstoffgehalt im Wasserstoffstrom konnten anschliessend stationäre Bedingungen eingehalten

Tabelle 2: Anodische Oxidation von DAS im Minipilotversuch.

		1. Stufe	2. Stufe	Total
Stromstärke	Amp	120	18	
Zellspannung	Volt	2.2	1.9	
Natronlaugegehalt	N	0.3	0.2	
Temperatur	°C	60	60	
Oxidationsgrad	%	90	99	99
DAG-Produktion	kg/h			0.26
Energiebedarf	kWh/kg			1.2
Stromausbeute	%			70
Isolierte Ausbeute	%			93

werden, indem alle Versuchsgrößen (DAS- und Natronlaugezudosierung, Stromstärke, Temperatur) konstant gehalten wurden. Dabei waren auch der DAS- und DAG-Gehalt, die DAG- und Wasserstoffproduktion, der pH-Wert und der Spannungsabfall recht konstant. Nach Abbruch der Elektrolyse wurde die Reaktionslösung wie im konventionellen Verfahren bei erniedrigter Temperatur angesäuert und das DAG-Präzipitat abfiltriert und getrocknet. In Tabelle 2 sind die Kenngrößen eines typischen Versuches zusammengefasst.

Nachdem im Minipilotbetrieb die optimalen Betriebsbedingungen hinsichtlich Stromdichte, Temperatur, Natronlaugekonzentration, Pumpgeschwindigkeit etc. gefunden worden waren, wurden Langzeitversuche durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Betriebsbedingungen während mehrerer Wochen nahezu konstant gehalten werden konnten.

4.4. Die Betriebspilotierung

Die anodische Oxidation von DAS wurde danach mit einer vergrößerten Swiss-Roll-Zelle mit 30 m² Anodenoberfläche durchgeführt. Die Verwendung von bipolaren Swiss-Roll-Zellen verlief ebenfalls erfolgreich (Abb. 3). Die Laborresultate konnten reproduziert oder sogar übertroffen werden. Die Qualität der elektrolytisch hergestellten DAG wie diejenige der

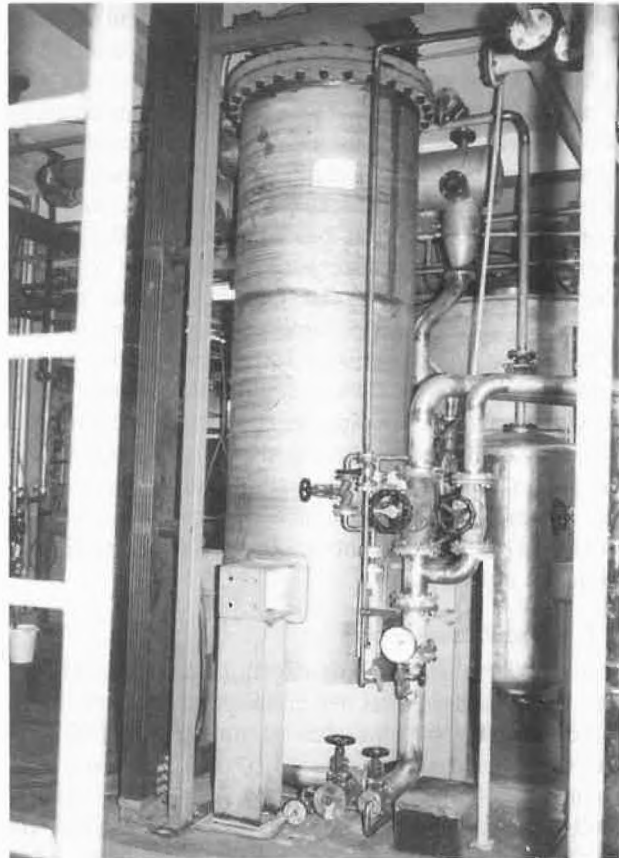


Abb. 3: Die Swiss-Roll-Betriebszelle

Ascorbinsäure, die aus dieser DAG hergestellt worden war, entsprach sämtlichen Vorschriften und passierte alle Kontrolltests anstandslos. In der Folge wurde eine Anlage in einer Grössenordnung gebaut, die es erlauben sollte, durch Replikation dieser Einheit zu einem grösseren Betrieb mit mehreren 1000 jato DAG zu gelangen. Das Prinzip der Minipilotanlage konnte mit geringen Anpassungen übernommen werden, wobei eine Kaskade von mehreren in Serie geschalteten, bipolaren Swiss-Roll-Zellen aufgestellt wurde. Die einzelnen Swiss-Roll-Zellen weisen je mehrere hundert m² Anodenoberfläche auf. Die verwendeten Stromstärken nehmen schrittweise von ca. 20 kA auf 1 kA ab. Pro Tag können mit dieser Anlage mehr als 2 Tonnen DAG produziert werden. Die Zellen weisen mehrere tausend Betriebsstunden auf. Eine Überprüfung der Swiss-Roll-Zellen zeigte, dass die Elektroden und Isoliernetze intakt geblieben waren.

5. Schlussfolgerungen

Das neue Verfahren (anodische Oxidation von DAS) kann nach der Pilotierung mit dem konventionellen Verfahren (Bleichlaugeoxidation) kostenmässig verglichen werden. Allerdings müssen beim Ersteren immer noch Annahmen — z.B. bezüglich der Lebensdauer der Elektroden — getroffen werden, die ein gewisses Mass an Unsicherheit mit sich bringen. Während sich die Produktionskosten pro kg DAG für beide Prozesse nicht stark unterscheiden und die Ausbeuten praktisch identisch sind, lassen sich die Vorzüge des anodischen Verfahrens wie folgt zusammenfassen: Kleinerer Verbrauch elektrischer Energie und geringere Abwasserbelastung mit Natriumchlorid. Retrospektiv kann jetzt auch gezeigt werden, welche Voraussetzungen für ein Gelingen erfüllt waren:

- Auf dem elektrochemischen Weg sind weniger Stufen nötig.
- An der Anode und an der Kathode wird gleichzeitig je ein Produkt hergestellt. Der kathodisch erzeugte Wasserstoff kann in der ersten Stufe der Ascorbinsäuresynthese, der katalytischen Hydrierung der Glucose, eingesetzt werden.
- Der Energieverbrauch ist geringer.
- Das scala-up der Swiss-Roll-Zelle und der Elektrolyse war mit bemerkenswert wenig Schwierigkeiten verbunden.
- Die Passivierung der Elektroden hielt sich in Grenzen.
- Die Leitfähigkeit ist hoch.
- Die Löslichkeit von DAS und DAG im Elektrolyten ist gut.
- Es besteht kein Bedarf für ein teures Leitsalz.
- Als Ausgangsprodukt kann dieselbe Qualität DAS wie im konventionellen Verfahren verwendet, an der Aufarbeitung der Reaktionslösung muss nichts geändert werden.
- Wenn auch die Chemie nicht neuartig war, so war



Peter Seiler

geboren 1938, hat sein Studium an der ETH Zürich 1966 als Dr.sc.nat. abgeschlossen. Es folgte eine vierjährige Tätigkeit als Post-Doctorate an der ETH Zürich, an den Universitäten Basel und Sheffield, sowie am Max-Planck-Institut für Spektroskopie in Göttingen. Anschliessend trat er bei F. Hoffmann-La Roche, Basel, in die Forschungsabteilung ein, wo er heute die Gruppe für organische Elektrosynthese leitet.



Peter M. Robertson

geboren 1944 in England. Chemiestudium, Promotion an der University of Newcastle. Seit 1970 am Technisch-Chemischen Laboratorium der ETH Zürich tätig. Forschungsinteressen sind elektrochemische Verfahrenstechnik, Anwendungen der Elektrochemie für anorganische und organische Synthesen sowie Abwasserreinigung.

die Zusammenarbeit zwischen Forschungs-, Ingenieur-, Entwicklungs- und Produktionsabteilung sehr gut.

Dank

Besondere Erwähnung verdient die erspriessliche Zusammenarbeit mit den Herren *O. Bischoff*, *Dr. A. Fischer*, *Ing. W. Haefeli*, *Dr. K. Müller*, *Dr. K. Schleich* in Basel und *Ing. H. Altes*, *Dr. P. Berg*, *Dr. B. Erbrich*, *Dr. A. Futterknecht*, *Chem.-Ing. H. Katrinski*, *Dr. M. Ott* und *Dr. H. Reimann* in Grenzach.

Literaturverzeichnis

- 1 *P.L. Layman*: Chem. Eng. News 60(18), 10 (1982).
- 2 *A. Schmidt*: Angewandte Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- 3 *M.M. Baizer*: J. Appl. Electrochem. 10, 285 (1980).
- 4 Epri Workshop on the Status of Industrial Organic Electrochemistry, Menlo Park, 9./10. April 1981.
- 5 *J.K.P. Grimm*: Gilberts Ann. Phys. 7, 348 (1801).
- 6 *L.A. v. Arnim*: Gilberts Ann. Phys. 8, 257 (1801).
- 7 *H.M. Kasting Riley*: Achim von Arnim, Rowohlt's Monographien, 1979.
- 8 *H. Gerstner*: Brüder Grimm, Rowohlt's Monographien, 1973.
- 9 *F. Fichter*: Organische Elektrochemie, Steinkopff, Leipzig 1942.
- 10 Organic Electrochemistry, *M.M. Baizer* ed., Dekker, New York 1973.

- 11 *M.R. Rifi* und *F.H. Covitz*: Introduction to Organic Electrochemistry, Dekker, New York 1974.
- 12 *F. Beck*: Elektroorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 13 Techniques of Chemistry, Vol V, Part I + II, Technique of Electroorganic Synthesis, N.L. Weinberg ed., Wiley, New York 1974/1975.
- 14 *S.D. Ross*, *M. Finkelstein* und *E.J. Rudd*: Anodic Oxidation, Academic Press, New York 1975.
- 15 *L. Ebersson*: Electroorganic Synthesis, in Modern Synthetic Methods, Vol. 2, R. Scheffold ed., Salle und Sauerländer, Frankfurt/M 1980.
- 16 *D.K. Kyriacou*: Basics of Electroorganic Synthesis, Wiley, New York 1981.
- 17 *S. Swann, Jr.*, und *R. Alkire*: Bibliography of Electro-Organic Syntheses 1801-1975, The Electrochemical Society, Princeton 1980.
- 18 Electrochemistry, A Specialist Periodical Report, The Chemical Society, London.
- 19 Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B, The Chemical Society, London.
- 20 *M.M. Baizer*: J. Electrochem. Soc. 124, 185C (1977).
- 21 *H. Nohe*: 3. Euchem Meeting on Organic Electrochemistry, Pitlochry, 23.-27. Mai 1977.
- 22 *M.I. Ismail*, *T.Z. Fahidy*, *H. Vogt* und *H. Wendt*: Fortschr. Verfahrenstech. D19, 381 (1981).
- 23 *D.E. Danly*: Chem. Ind. (London) 1979, 439.
- 24 *R.E.W. Jansson*: J. Appl. Electrochem. 12, 163 (1982).
- 25 *F. Beck*: in Commemoration Volume to Honour DR. H.V.K. UDUPA, Soc. Adv. Electrochem. Sci. Technol. India, October 1981, pag. 21.
- 26 Electrochem. Technol. Corp.: A Survey of Organic Electrolytic Processes ANL/OEPM-79-5, Argonne National Labs. (1979).
- 27 *F. Coeuret* und *A. Storck*: Inf. Chim. 210, 121 (1981).
- 28 *M. Fleischmann* und *D. Pletcher*: Chem. Br. 11, 50 (1975).
- 29 Industrial Electrochemical Processes, *A.T. Kuhn* ed., Elsevier, Amsterdam 1971.
- 30 *C.L. Mantell*: Electro-Organic Chemical Processing, Noyes Dev. Co., London 1968.
- 31 Electro-Organic Synthesis Technology, AIChE Sympos. Ser. No. 185, Vol. 75 (1979).
- 32 *Kirk-Othmer*: Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Aufl., Vol. 8, 696 (1979), Wiley, New York.
- 33 *P. Berg*, *H. Reimann*, *P.M. Robertson*, *K. Schleich* und *P. Seiler*: Chimia 36, 83 (1982).
- 34 *P.M. Robertson*, *P. Berg*, *H. Reimann*, *K. Schleich* und *P. Seiler*: J. Electrochem. Soc. 129, 134C (1982).
- 35 *R. Roberts*, *R.P. Quellte* und *P. Cheremisinoff*: Electrotechnology, Vol. 9, Industrial Applications of Electroorganic Synthesis, Ann Arbor Science Publisher Inc., in Vorbereitung.
- 36 *M.M. Baizer*: Chem. Ind. (London) 1979, 435.
- 37 *D.E. Danly*: Hydrocarbon Process. 60, 161 (1981).
- 38 *R.E.W. Jansson*: Chem.Ind.(London) 1981, 344.
- 39 *Kirk-Othmer*: Encyclopedia of Chemical Technology, 2. Aufl., Vol. 2, 747 (1963), Wiley, New York.
- 40 *M. Fedoronko*: Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 29, 107 (1974).
- 41 *D. Martin*: Diss. ETH Nr. 4742 (1971).
- 42 *A. Verheyden*: Belg. Demande 22.9.45, US Patente 2,559,033 & 2,559,034.
- 43 *T.E. Pechatnova*, *I.A. Avrutskaya* und *M.Ya. Fioshin*: Sov. Electrochem. (Engl. Transl.) 14, 815 (1978).
- 44 *I.A. Avrutskaya*, *M.Ya. Fioshin*, *T.E. Mulina* und *T.A. Arkhinova*: ibid., 11, 1176 (1975).
- 45 *M.Ya. Fioshin*, *I.A. Avrutskaya*, *T.A. Malakhova* und *T.E. Mulina*: ibid., 10, 760 (1974).
- 46 *T.E. Mulina*, *I.A. Avrutskaya*, *M.Ya. Fioshin* und *T.A. Malakhova*: ibid., 10, 467 (1974).
- 47 *I.A. Avrutskaya*, *M.Ya. Fioshin* und *T.E. Mulina*: ibid., 9, 860 (1973).
- 48 *M.E. Meller*, *L.G. Seleznev*, *F.I. Lukhnitskii*, *L.M. Sukhmaneva*, *M.A. Veksler*, *T.V. Sazonova* und *T.A. Ivanova*: Pharm. Chem. J. (Engl. Transl.), 7, 708 (1973).
- 49 *G. Vértes* und *G. Horányi*: J. Electroanal. Chem. 52, 47 (1974).
- 50 *G. Vértes*, *G. Horányi* und *F. Nagy*: Tetrahedron 28, 37 (1972).
- 51 *M. Fleischmann*, *K. Korinek* und *D. Pletcher*: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1972, 1396.
- 52 DAS 24 10 034, Erfinder: *E. Hechler* und *I. Sandner*; Anmelder: Merck Patent GmbH, Darmstadt.
- 53 *P.M. Robertson*, *F. Schwager* und *N. Ibl*: J. Electroanal. Chem. 65, 883 (1975).
- 54 DOS 24 15 784 & 25 03 819, US Patente 4,040,938 & 4,097,346, Erfinder: *P.M. Robertson*; Anmelder: F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel.
- 55 US Patent 3,859,195, Erfinder: *J.M. Williams*, Anmelder: E.I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington.
- 56 *P.M. Robertson*: J. Electroanal. Chem. 111, 97 (1980).
- 57 *P.M. Robertson*: Electrochim. Acta 22, 411 (1977).
- 58 *A. Storck*, *P.M. Robertson* und *N. Ibl*: Electrochim. Acta 24, 373 (1979).
- 59 *D. Matic*, *P.M. Robertson* und *N. Ibl*: Electrochim. Acta 25, 487 (1980).
- 60 *F. Schwager*, *P.M. Robertson* und *N. Ibl*: Electrochim. Acta 25, 1655 (1980).
- 61 *P.M. Robertson*, *R. Oberlin* und *N. Ibl*: Electrochim. Acta 26, 941, (1981).
- 62 *P.M. Robertson* und *N. Ibl*: J. Appl. Electrochem. 7, 323 (1977).
- 63 *P.M. Robertson*, *B. Scholder*, *G. Theis* und *N. Ibl*: Chem. Ind. (London) 1978, 459.

La Dégradation de la Pierre et les Moyens de Protection

V. Furlan et C. Félix*

Laboratoire de Conservation de la Pierre de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne,
Chemin de Bellerive 32, CH-1007 Lausanne

Abstract

The weathering of rocks is a natural and irreversible process which has both internal (mineralogy, structure and texture) and external causes (atmospheric, hydrospheric and biospheric).

The deterioration of natural building stone takes place in a rather particular context, determined by external factors which will have varying local effects on i.e. buildings, depending upon their position, structure and architecture (influence of the microclimate and the nanoclimate). Such circumstances might accelerate certain ageing and decay processes. Regardless of such considerations, the environmental impact is always to be seen as the consequence of a number of factors that cannot be isolated from one another, rather than the effect of one particular cause that has become paramount (such as i.e. pollution).

Preventive action in order to ensure optimal lasting qualities (durability) of stone should only be undertaken in the light of studies that cover all these aspects (properties of rocks, measurements in situ and laboratory simulations where the results of such measurements have been taken into account).

Les dégâts causés à la pierre de taille et de sculpture par l'emprise du temps ont des causes diverses.

La qualité intrinsèque du matériau, son utilisation plus ou moins judicieuse et les facteurs climatiques (régionaux et locaux) sont des causes primaires déterminant directement la durabilité de ce matériau.

A ces causes naturelles se sont ajoutées au cours des siècles des causes nouvelles, liées à certaines formes de l'évolution de la civilisation et de la société: urbanisation, révolution industrielle, motorisation, c'est-à-dire, en gros, ce que l'on appelle aujourd'hui les nuisances (fumées, pollutions de toutes sortes, vibrations, etc.).

Il serait faux de croire que ces problèmes des nuisances, de même d'ailleurs que ceux de la dégradation des bâtiments, sont strictement contemporains: au XIII^e siècle, à Londres, il était déjà interdit de brûler certains combustibles dont les fumées défiguraient les peintures décorant les édifices [1]; au XVII^e siècle, en France, Colbert invitait les membres de l'Académie d'Architecture à «*visiter promptement toutes les anciennes églises et les anciens bâtiments de Paris et même des environs, s'il est nécessaire, pour voir si les pierres sont de bonne ou de mauvaise qualité, si elles ont subsisté en leur entier ou si elles ont été endommagées par l'air, l'humidité, la lune et le soleil,...*» [2]; certains auteurs croient même voir dans le vieux livre du lévite de la Bible les premières descriptions de

ce que l'on appelle aujourd'hui les «maladies» de la pierre [3].

Que la pierre de taille et de sculpture ait connu de tous temps l'emprise du vieillissement et de la mort est donc indéniable. De nombreux auteurs pensent néanmoins que les nuisances contemporaines s'ajoutant aux causes naturelles de détérioration, les processus de dégradation de la pierre de taille se sont accélérés, particulièrement ces cinquante dernières années, au cours desquelles une pollution atmosphérique croissante s'est ajoutée à une urbanisation déjà outrancière.

Conscient de cette situation, l'homme cherche aujourd'hui activement des moyens de protéger et de prolonger la vie de la pierre afin de préserver ce qui reste de son patrimoine artistique et culturel.

1. Les facteurs de l'altération atmosphérique

Il existe des différences physico-chimiques tellement nettes entre les milieux générateurs des roches et la surface de la lithosphère que celle-ci tout entière se trouve en réaction continue dans un système physique en déséquilibre perpétuel. L'ensemble des réactions de la lithosphère vis-à-vis de l'atmosphère, de l'hydrosphère et de la biosphère constitue, au sens le plus large, l'altération atmosphérique.

L'altération spécifique d'une roche et, inversement, sa durabilité spécifique dépendent simultanément de deux types de facteurs. Les premiers, qui sont des *facteurs externes*, et actifs, sont les agents atmosphériques, hydrosphériques et biosphériques dont l'action combinée caractérise l'agressivité de l'environnement. Les seconds, qui sont des *facteurs internes* et passifs, sont la minéralogie, la texture et la structure de la roche. Les propriétés intrinsèques chimiques, physiques et mécaniques des roches dépendent essentiellement de ces trois facteurs; mais c'est l'interaction des facteurs externes et internes qui définit la résistance spécifique de la roche aux altérations.

Dans le tableau de la fig. 1 sont énumérés les principaux facteurs d'altération des roches ainsi que leur mode d'action. La température, certains composants chimiques actifs de l'atmosphère (O₂, CO₂, SO₂...), certains animaux, plantes et bactéries, le vent véhiculant divers corps solides (particules sableuses, poussières) et des polluants, et l'eau surtout qui joue un rôle déterminant dans les dégradations chimiques, physiques et biologiques, sont les facteurs externes les plus actifs de l'altération des roches.

* Korrespondenzadresse

<i>Processus d'altération</i>	<i>Action de l'altération</i>
<p><i>Processus physiques</i></p> cycles humidité-dessiccation cycles gel-dégel (en présence d'eau) chocs thermiques croissance des cristaux action mécanique du vent	<p>ces processus agissent sur la texture (fragmentation) et sur la structure (désintégration) de la roche, provoquant sa désagrégation par des actions mécaniques</p>
<p><i>Processus chimiques et biochimiques</i></p> hydrolyse oxydation et réduction dissolution chélation sulfatation, nitrification	<p>ces processus agissent sur la minéralogie de la roche, provoquant sa décomposition chimique</p>
<p><i>Processus physico-chimiques</i></p> cristallisation des sels hydratation	<p>ces processus agissent à la fois sur la minéralogie (décomposition) et sur la texture-structure (désagrégation de la roche)</p>

Fig. 1: Principaux facteurs et processus d'altération des roches.

2. Les causes de l'altération atmosphérique

Les pierres utilisées en construction sont soumises aux mêmes agents et aux mêmes actions destructrices que



Fig. 2: Altération en plaques. La figure montre un écaillage perpendiculaire au litage et parallèle à la surface de la roche dans une falaise de molasse burdigalienne de Bercher (Vaud).

les masses rocheuses affleurant à la surface de la lithosphère (fig. 2 que l'on comparera à la photo 4b). On doit donc accepter la proposition suivante comme une évidence: la dégradation de la pierre de taille mise en oeuvre est un processus naturel et irréversible. Dans la pratique, le problème qui se pose consiste à évaluer la vitesse des processus d'altération en fonction des facteurs (externes et internes) en cause.

2.1. Vitesse d'altération

Presque toutes les personnes qui, depuis un siècle, se sont intéressées à l'altération des pierres des monuments historiques ont cru reconnaître une réelle accélération des processus de dégradation. Certains auteurs [4] estiment même que, depuis 50 à 60 ans, l'altération des pierres de certains édifices progresse de façon quasi exponentielle (fig. 3).

C. Javey [5] écrit dans son étude documentaire sur l'altération des roches et des monuments: «*De nos jours, il est fréquent d'observer les méfaits de l'altération sur des édifices construits depuis quelques dizaines d'années seulement. Il semble donc qu'à une altération séculaire s'est ajoutée récemment une altération rapide que l'on peut mettre en relation avec le degré d'urbanisation ou d'industrialisation*».

En réalité, les processus de dégradation ne constituent pas uniquement un tribut que nous payons à une civilisation surindustrialisée ou sururbanisée [6]: le problème de la dégradation plus ou moins rapide de la pierre de taille mise en oeuvre nous l'avons vu, s'est posé à toutes les époques; la Cathédrale de Meaux, par exemple, commença à se détériorer en 1253 et fut ensuite l'objet de constantes réparations [2]; le cas de

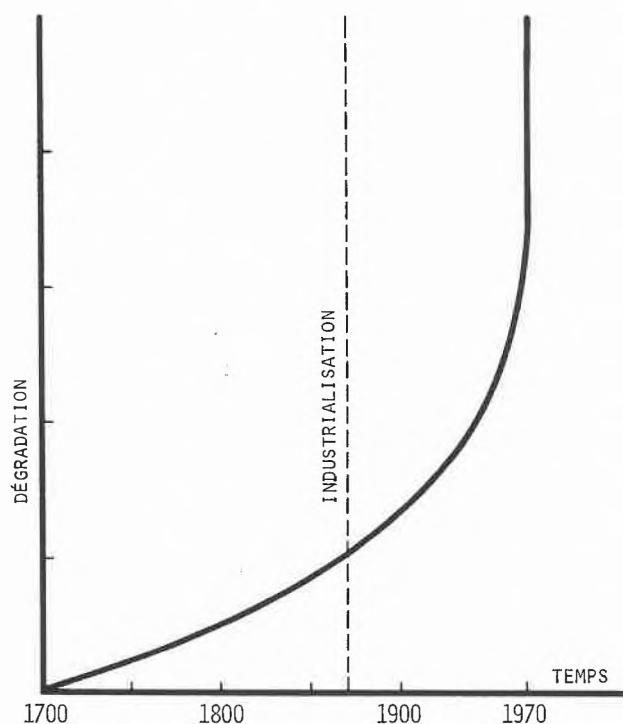


Fig. 3: Taux approximatif d'altération d'une statue en fonction du temps. Depuis 60-70 ans, on constate une progression quasi exponentielle [4].

la Cathédrale de Strasbourg et de la Cathédrale de Lausanne est identique [7].

Si l'on parle d'«altération accélérée», il y a donc lieu de discerner toutes les causes possibles et, conséquemment, d'étudier sans opinion préconçue laquelle (ou lesquelles) est (sont) déterminante(s).

2.1.1. Causes ordinaires

Parmi les causes de l'altération, on doit d'abord envisager celles humaines, ordinaires, imputables soit au choix inadéquat de la pierre (les grands bâtisseurs d'autrefois étaient souvent obligés de choisir leur matériau parmi des matériaux locaux ce qui, dans certaines régions, limitait considérablement leur choix quant à la «qualité de la pierre»), soit aux erreurs commises lors de son extraction en carrière, son entreposage, son transport, sa mise en oeuvre, soit encore à certaines conceptions architecturales.

2.1.2. Causes extraordinaires

Les desquamations ou exfoliations des pierres de parement (fig. 4b), les alvéolisations, la désagrégation ou décohésion (fig. 5), les sulfatations (fig. 4a), stades alarmants de dégradation de la pierre de taille et de sculpture, qu'elles résultent d'altérations en plaques, en croûtes, en peaux, en pellicules, ... (calcs, grésins, sulfins, efflorescences, crypto-efflorescences, ...) montrent fréquemment des teneurs élevées en sul-

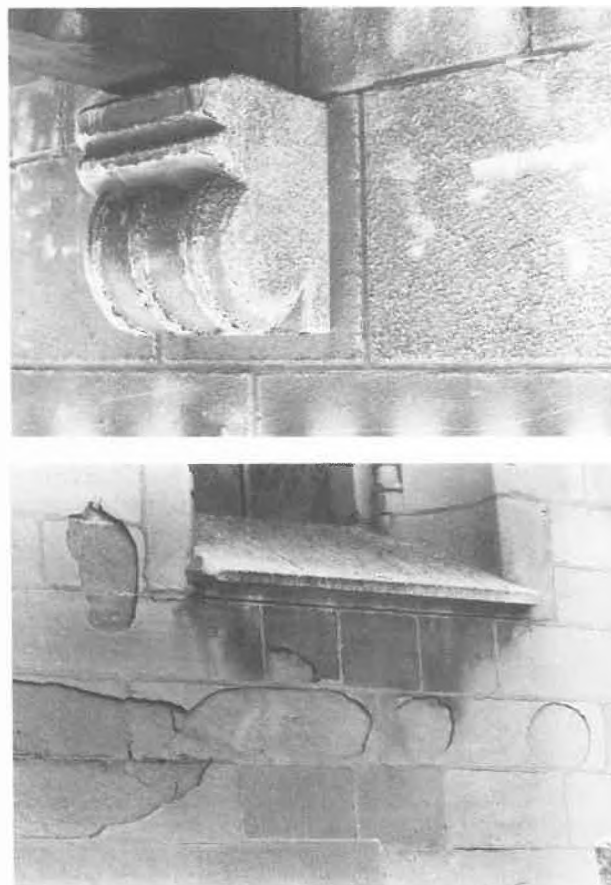


Fig. 4: Altérations à l'Eglise St.-François à Lausanne.

a) Altération superficielle en «peaux», état après environ 70 ans.
b) Altération en «plaques», état après environ 40 ans (la teneur en soufre dans le produit d'altération est négligeable).

On constatera que l'importance des dégâts n'est pas en relation avec la teneur en soufre.



Fig. 5: Désagrégation sableuse de la molasse laissant des joints «durs» et des ragréages en relief. Escaliers du Marché, Lausanne.

fates (fig. 6), en chlorures, voire en nitrates alcalins et alcalino-terreux (principalement Ca, Na et K).

L'origine de ces sels est rarement bien établie, mais de nombreuses études montre que, dans les grandes cités et dans les zones industrielles, l'atmosphère pol-

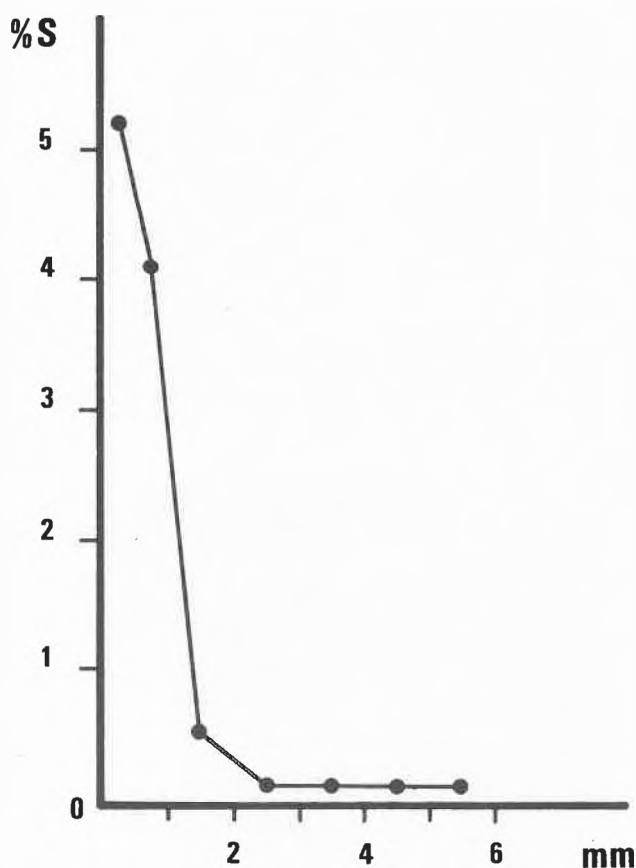


Fig. 6: Répartition du soufre dans les premiers 6 mm d'une pierre présentant une altération superficielle en «peaux» du type de celle visible sur la photo 4a.

luée, acide, dont les mouvements sont fonction des phénomènes météorologiques, est la source principale de ces agents chimiques corrosifs [9, 10].

S'il est donc exagéré de prétendre que ces actions polluantes sont la cause essentielle, le moteur, de l'altération accélérée, elles n'en constituent pas moins localement un facteur supplémentaire important, voire une cause aggravante [11, 12].

2.2. Altérations dites «pathologiques»

Certains auteurs qualifient de «pathologiques» les altérations qui se développent plus rapidement que celles dues à des causes naturelles [8]. Vues sous cet angle, les dégradations dont il vient d'être question, dues à des causes extraordinaires, sont des «altérations pathologiques», ce que l'on appelle aussi de façon imagée les «maladies de la pierre», les «chancres de la pierre», ... En vérité, les processus conduisant aux «maladies» de la pierre n'ont rien d'exceptionnel, ni même d'extraordinaire dans leur déroulement. On sait en effet que, très souvent, l'élévation de température et l'augmentation parallèle de la pluviosité se répercutent par un accroissement de la décomposition des roches. Les climats chauds et humides (zones tropicales) favorisent considérablement les décompositions chimiques (humidité dotée d'une forte

teneur en sel, température élevée favorisant les réactions) et les actions biocorrosives; les climats chauds et secs (zones sub-tropicales, semi-arides) à oscillations saisonnières (individualisation d'une saison sèche) précipitent la désagrégation et les formations croûtales (remontées des sels).

On retrouve donc dans des conditions climatiques naturelles particulièrement agressives, donc caractérisées par une altération rapide, les causes mêmes des altérations dites «pathologiques». Il serait évidemment absurde de transposer telles quelles ces données climatiques et leurs conséquences aux nombreux cas de dégradation des monuments des zones climatiques tempérées par exemple. Il faut néanmoins tenir compte du fait que le climat d'un milieu urbanisé ou industrialisé ne s'identifie pas à celui de la région environnante (influence du microclimat). Pas plus que le «climat» d'un édifice, ou de certaines parties de celui-ci, ne s'identifie à celui du site urbain dans lequel il est localisé (notion de nanoclimat). Un édifice est toujours un milieu complexe par son architecture, ses conditions d'expositions, les détails de ses sculptures et par sa climatologie locale; l'altération n'affecte donc jamais la pierre ni dans son ensemble, ni simultanément, ni avec la même morphologie [7].

Le fait important reste donc de constater l'identité quasi parfaite des processus de l'altération dite «pathologique» et de ceux des complexes climatologiques réputés agressifs.

3. Protection de la pierre de taille

Le tableau de la fig. 7 donne un aperçu des principales causes de la dégradation des pierres dans les monuments avec, en regard, les moyens usuels de prévention.

A côté des mesures de protection énumérées dans la deuxième colonne du tableau de la fig. 7, il en existe d'autres consistant à traiter la pierre à l'aide de produits naturels (cire) ou synthétiques, organiques (silicones, acryliques, polyesters, époxydes, ...) ou inorganiques (silicates). L'inconvénient majeur de ces produits de protection et de consolidation réside dans le fait que, malgré quelques résultats encourageants, beaucoup de doutes subsistent encore [13] quant à leur efficacité réelle [10]. Dans certains cas, suite au traitement, une accélération des processus de dégradation est même à craindre [14] (fig. 8).

4. Méthodologie préventive

Par moyens de protection de la pierre, il faut donc entendre l'ensemble des mesures préventives capables d'assurer au matériau une durabilité optimale. Le tableau de la fig. 9 résume la démarche suivie.

Dans un premier temps, le monument ou l'oeuvre d'art à sauver doit faire l'objet d'une étude archéologique, historique et architecturale permettant de qua-

<i>Causes de dégradations des monuments</i>	<i>Mesures préventives et entretien</i>
<i>1. Causes générales</i>	
humidité	entretien périodique des toitures, gouttières, jointoiments, lutte contre les remontées capillaires (par drainage, assèchement des murs...) et les phénomènes de condensation interne (ventilation appropriée, revêtement anticondensation...)
facteurs internes des matériaux utilisés	choix de matériaux appropriés en se basant sur les propriétés intrinsèques des pierres, sur l'étude comparative des matériaux et sur des essais de simulation des processus d'altération
dégradations de toutes sortes de statues, ornements architecturaux	ragréages, collages moulages permettant des copies et la mise à l'abri des oeuvres endommagées
<i>2. Causes particulières</i>	
<i>2.1. Facteurs augmentant l'agressivité du milieu</i>	
pollution atmosphérique et pollution par les excréments d'animaux	lutte contre toutes les formes de nuisance (en particulier gaz et fumées des usines, des foyers domestiques et des véhicules à moteur) nettoyage des façades extraction des sels solubles, grattage, sablage... des façades endommagées
prolifération de micro-organismes: mousses, lichens, lagues, bactéries...	utilisation de fongicides et bactéricides appropriés après identification des micro-organismes
<i>2.2. Causes liées à l'intervention de l'homme</i>	
fissuration, microfissuration et autres dégâts provoqués par l'extraction et la taille de la pierre	prohibition des explosifs outillage (scies, polisseuses...) adapté au type de pierre transport et entreposage soignés entreposage à l'abri des intempéries, notamment du gel
conditions d'emploi défectueuses des matériaux: pose en délit, pierres tendres utilisées en socle ou en corniche...	pose correcte en lit choix de la pierre en fonction de sa localisation dans l'architecture du bâtiment et de son exposition aux intempéries correction des défauts architecturaux
défauts architecturaux: larmiers, corniches, bandeaux... mal conçus	
jointements défectueux: joint de mortier trop dur, ciments trop riches en alcalis...	choix correct des liants de pose et de jointoiment finition correcte des joints étude des techniques anciennes
ancrages et agrafes en métal oxydable	utilisation des métaux non corrosifs

Fig. 7: Principales causes de dégradation des monuments et mesures de prévention et d'entretien destinées à protéger la pierre de taille.

lifier, dans un contexte plus général, sa valeur et sa signification intrinsèques. C'est à partir de telles données que l'on peut établir, notamment pour des raisons économiques, la méthode à adopter. Ce travail de recherches permet en outre d'identifier l'origine des matériaux utilisés lors de la construction, ainsi que toutes les interventions survenues lors de restaurations antérieures [15, 16].

4.1 Connaissance de la pierre

Dans l'éventail des mesures préventives, la connaissance du matériau joue un rôle primordial. La détermination des caractéristiques pétrographiques, chimiques, mécaniques et physiques des pierres saines (matériaux de carrière) et altérées (pierres prélevées sur les monuments) aide, en effet, à la compréhension des processus d'altération et au choix de nouveaux matériaux plus appropriés.

4.2. Connaissance des facteurs de l'altération

Cette étude est complexe car elle doit tenir compte de la dualité facteurs externes — facteurs internes et n'est donc rentable que si l'on a à la fois une bonne connaissance du matériau et du contexte climatique dans lequel il évolue ou a évolué.

4.3. Mesures in situ (nanoclimat)

On appelle nanoclimat les caractéristiques climatiques de l'environnement au contact de la pierre. Pour le définir, il est nécessaire de mesurer les paramètres de l'atmosphère au contact des pierres (température, humidité, pluie, insolation, turbulence, ...). Ces mesures doivent être complétées par l'étude des conditions (température, teneur en eau, ...) qu'elles entraînent dans la pierre. Les mesures nano-climatiques revêtent donc un intérêt considérable si l'on veut quantifier le

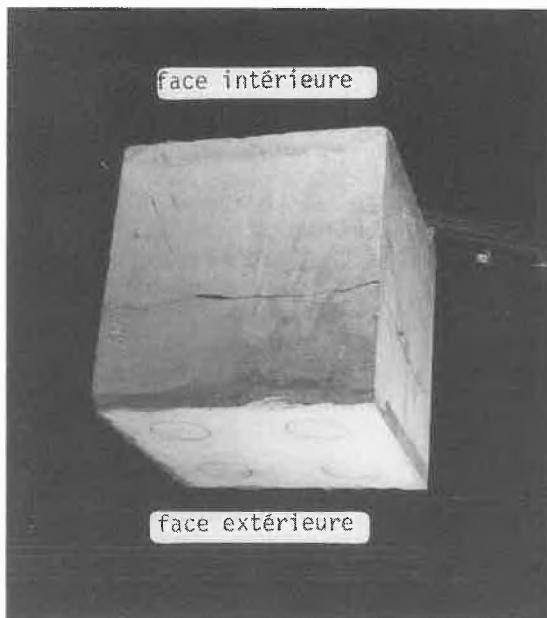


Fig. 8: Eprouvette de molasse «traitée» sur la face extérieure et soumise à des cycles de gel-dégel dans une machine à simulation. La rupture s'est produite après 200 cycles. Dans les mêmes conditions et pour un même nombre de cycles, des éprouvettes «non traitées» sont restées intactes.

rôle des facteurs d'altération et simuler en laboratoire certains processus d'altération [17].

4.4 Simulation

La simulation consiste à reproduire en laboratoire des processus naturels, en tenant compte des mesures effectuées in situ. Devant la complexité et le nombre des facteurs de l'altération qui entrent en jeu, la simulation doit faire un choix de facteurs dans le cadre d'une hypothèse et supprimer les périodes inactives. La simulation permet ainsi à la fois de doser les causes de détérioration, de concevoir un vieillissement accéléré et d'évaluer l'efficacité d'un traitement de la pierre [18] (fig. 10).

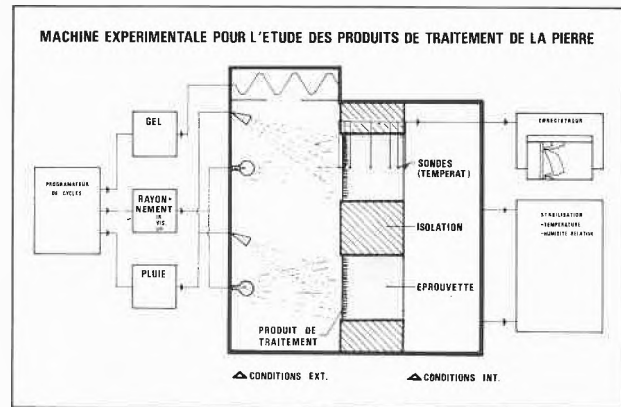


Fig. 10: Machine de simulation.

5. Conclusions

1) L'altération ou dégradation de la pierre de taille est un processus naturel et irréversible. En raison même de cette irréversibilité, tout édifice est amené à se dégrader plus ou moins rapidement. On doit s'efforcer de retarder cette échéance en prenant un certain nombre de précautions élémentaires en ce qui concerne le choix de la pierre, son utilisation rationnelle et l'entretien régulier des édifices.

2) Dans chaque cas de dégradation étudié, on doit tenir compte des facteurs caractéristiques de l'agressivité afin d'éliminer ceux préjudicables à la bonne tenue du matériau. Pareille démarche suppose toute une longue étude préalable: étude des propriétés physico-mécaniques des pierres naturelles (et éventuellement traitées), observations et mesures in situ permettant de quantifier les sollicitations auxquelles les roches sont soumises, simulations en laboratoire tenant compte des résultats des mesures in situ, et contrôle pendant plusieurs années des expériences d'applications faites in situ.

Ce n'est qu'en prenant conscience de ces nécessités impératives, qui ne doivent plus rien à l'empirisme, que l'on pourra peut-être à l'avenir parler de la science de la conservation.

1. Etude historique et archéologique	origine situation	des matériaux dans l'édifice
2. Etude architecturale	localisation et morphologie des dégradations défauts architecturaux responsables	
3. Connaissance de la pierre	géologie, pétrographie propriétés physiques, mécaniques et chimiques	des matériaux de carrière
4. Etude des altérations	pétrographie propriétés physiques, mécaniques et chimiques	des matériaux altérés
5. Mesures in situ	nature et quantité des eaux de pluie fouettantes et ruisselantes, durée des périodes de pluie, durée de l'insolation, turbulence, t° extérieure du mur, t° et humidité du mur à des profondeurs croissantes, ...	
6. Simulation	—	

Fig. 9: Méthodologie de la restauration.



Vinicio Furlan

chimiste Dr es sciences de l'Université de Trieste (Italie), 1957. Dès 1958 chef de la section de chimie du Laboratoire des Matériaux Pierreux de l'EPUL (EPFL depuis 1969). Depuis 1971 chargé de cours pour l'enseignement des matériaux de construction aux architectes; recherches dans le domaine de la restauration et conservation des monuments historiques. Professeur titulaire (1980), responsable du Laboratoire de Conservation

de la Pierre du Département des Matériaux. Conseiller de la Commission Fédérale des monuments historique, membre de la commission RILEM, pierres et produits de traitement, professeur invité à l'ICCROM.



Claude Félix

licencié en sciences géologique et minéralogiques de l'Université de Liège (Belgique), 1966. De 1966 à 1973, chercheur de Fonds National de la Recherche Scientifique, puis du Patrimoine de l'Université de Liège (pétrologie des domaines cristallins). Depuis 1975 collaborateur scientifique au Département des Matériaux de l'EPFEL (pétrographie et pétrophysique).

Bibliographie

- 1 R.J. Schaffer: The weathering of natural building stones, Dept. Sci. Ind. Res, Special Report 18, Building Research, London, 1972.
- 2 P. Noel: Technologie de la pierre de taille, Société de Diffusion des Techniques du Bâtiment et des Travaux Publics, Paris, 1968.
- 3 C. Camerman: Ann. Inst. Tech. Bât. Trav. Pub, série 2, 1 (1948).
- 4 E.M. Winkler: in «Conservation of Stone I», Centro per la conservazione delle sculture all'aperto, Bologna, 27 (1976).
- 5 C. Javey: Bull. B.R.G.M., série 1, 39 (1972).
- 6 J. Riederer: in «Conservation of Stone I», Centro per la conservazione della sculture all'aperto, Bologna, 119 (1976).
- 7 J.J. Gross: Caractérisation et évolution de l'altération des grès de la Cathédrale de Strasbourg, Thèse, Strasbourg, 1978.
- 8 G. Torraca: Matériaux et Constructions 42, 375 (1974).
- 9 A. Levy, E.L. Merryman et W.T. Reid: Current Research 4, 653 (1970).
- 10 M. Bufalini: Current Research 5, 685 (1971).
- 11 F. Girardet et V. Furlan: Congrès Int. Alt. Cons. Pierre, Venise (1979) sous presse.
- 12 F. Girardet et C. Félix: in «Conservation of Stone IIA», Centro per la conservazione delle sculture all'aperto, Bologna, 91 (1981).
- 13 G.G. Amoroso et C. Félix: Matériaux et Techniques (1978-79).
- 14 V. Furlan et F. Girardet: in «Conservation of Stone I», Centro per la conservazione delle sculture all'aperto, Bologna, 713 (1976).
- 15 L. Marchesini: in «1er Coll. Int. Détérioration Pierres en Oeuvre» La Rochelle, 29 (1972).
- 16 A. Arnold: in «Coll. Int. Alt. Protec. Monuments en Pierre», Paris, I. 1.2 (1978).
- 17 V. Romanovsky: in «1er Coll. Int. Détérioration Pierres en Oeuvre», La Rochelle, 125 (1972).
- 18 J.P. Pauly: in «1er Coll. Int. Détérioration Pierres en Oeuvre», La Rochelle, 131 (1972).

Neues aus Wissenschaft und Technik

Erklärung über die Gleichwertigkeit der Bescheinigungen, die der deutsche Kalibrierdienst und der British Calibration Service ausstellen

Seit 1975 arbeiten die nationalen Kalibrierdienste Westeuropas im Rahmen eines Gemeinschaftsprogramms zusammen, das die gegenseitige Anerkennung der Dienste der anderen zum Ziel hat.

Auf der Basis dieses Programms erklärt der stellvertretende Direktor des National Physical Laboratory, der für den British Calibration Service (BCS) verantwortlich ist, dass es keine nennenswerten Unterschiede zwischen dem Deutschen Kalibrierdienst (DKD) und dem BCS gibt, so dass der Benutzer den Bescheinigungen beider Dienste gleichermaßen vertrauen kann: Sie sind gleichwertig und können

von den Empfängern dieser Bescheinigungen auch entsprechend behandelt werden.

Diese Gleichwertigkeitserklärung deckt alle vom DKD ausgestellten Bescheinigungen ab, d. h. sie schliesst auch Bescheinigungen ein, die sich auf Messdaten eines Gebiets beziehen, für das es kein zugelassenes BCS-Labor gibt. Eine entsprechende Erklärung, die die Gleichwertigkeit von BGS-Bescheinigungen mit DKD-Bescheinigungen bestätigt, wurde im Namen des DKD unterzeichnet.

Diese Erklärung tritt für eine unbegrenzte Zeitdauer in Kraft, kann aber jederzeit widerrufen werden. Obwohl die Gleichwertigkeit der Kalibrierdienst-Bescheinigungen bestätigt wird, übernimmt die BCS jedoch keine rechtliche Verantwortung für die Richtigkeit der auf den DKD-Bescheinigungen angegebenen Messdaten.

Diese Erklärung und eventuelle Nachträge oder Änderungen werden in der 'NPL News' und anderen geeigneten Publikationen veröffentlicht.

At home with the kilopascal

Dr. Bernard Brown of Manchester University, Medical School

For the most part, the worldwide conversion to SI metric units has posed few problems for chemists. The base units of the «kilogram» and «litre» have been routinely used in laboratory measurements for many years. For these units, the changeover to the SI system has caused barely a ripple. Not so for the «kilopascal». Although it is a logical unit for pressure in the SI system (the pressure exerted by a force of one kilonewton acting upon an area of one square metre), the kilopascal is almost entirely unknown.

Learning to live with the kilopascal has not been easy. It is one thing to recalibrate old instruments to measure pressures in kilopascals, but much more difficult to re-orient one's thinking to understand what such measurements really mean.

Casting a furtive glance around the lab, I placed my mug of coffee on the one-pan balance and carefully noted its weight. I was just about to remove it when I heard a footstep behind me, and with a sinking feeling I realized that a colleague had discovered me.

«Why are you weighing that mug of coffee?» he asked, «Are you on a strict diet, or something?»

I decided that there was no point in hiding what I was up to. «Oh no,» I said, «I'm trying to get on better terms with the kilopascal.» He looked puzzled, so I explained further. «I think it's about time that these SI units were nudged out of hiding, and revealed for what they really are; in terms that everyone can understand.»

He was backing away from me now, a startled look in his eyes, but I was warming to the subject so I continued. «I've already tamed the kilojoule,» I announced proudly, «the kilojoule will lift an elephant an inch. Did you know that?»

He didn't. Judging by the worried look on his face I don't think he cared very much. He suddenly remembered a distillation that he'd left on at the other end of the building, and left the lab with what can only be described as undignified haste.

With a shurg I returned to my office and prepared to do «the calculation». But first I had to drink the coffee because I needed to take measurements of the bottom of my mug. Still, the coffee gave me an opportunity to pause, and to review my progress so far in the quest. How big was the kilopascal? This was the question I wanted to answer. It was no use telling me that, as I sat drinking my coffee, I was continually being subjected to an atmospheric pressure of about 100 kilopascals. Likewise, it was no use telling me that, if applied to a barometer of mercury, the kilopascal could support a column of this rather dense silvery liquid a whole 7.5006 millimetres high, for this seemed far removed from everyday living. I was accustomed to seeing mercury safely sealed in thermometer tubes, and consequently had no idea how hard — or easy — it was to persuade it into a 7.5006 millimetre-high column. Yet these were the only two attempts I could find to picture the kilopascal.

My mind wandered back to secondary school physics. The kilopascal, I knew, was a unit of *pressure* and elementary physics told me that pressure was the force per unit area between two surfaces in contact. Fair enough. So to find pressure, all I had to do was to measure the force, measure the area over which it acted, then divide one by the other. Now for the tricky bit — units! If the force was in newtons, and the area was in square metres, then the pressure came out in newtons per square metre — or pascals. Divide the answer by 1000 and, hey presto, kilopascals appeared!

Having buried all the theory in a formula, I set out to find how big the kilopascal was. But where was I to start? Having no concept at all of his size, I had decided to use myself as an experimental subject. That morning my bathroom scales had told me that I weighed 80 kilograms, complete with raincoat and size nine boots! Thus I was held on the earth by a force of 80×9.81 — call it 875 newtons. But this force pressed me down into my size nine boots, 373 square centi-

metres of which were in direct contact with the ground. So my life was spent compressing mother earth with a pressure of 21 kilopascals.

I now had a slightly better idea of the size of my quarry. What I wanted now was an object somewhat smaller than me. My musings ended as I finished the coffee. Pausing only to measure the diameter of the mug, I carried out «the calculation». And the answer? My mug of coffee had pressed down on my desk with 1.03 kilopascals.

This was the nearest I'd come to the kilopascal; I'd trapped him in a mug of coffee? Here was cause for celebration — so off I went to a Chinese restaurant. Sitting at a secluded table, I ordered a pint of beer, and pondered over pressure in liquids. A long-forgotten schoolday formula popped into my mind: $\text{pressure} = \text{height} \times \text{density}$. To convert to SI units I'd have to multiply by 9.81, but this was worth the trouble because it produced a formula that would reveal the kilopascals lurking at the bottom of any given height of any given liquid. I tested my new weapon by using it to verify that 7.5006 millimetres of mercury did indeed conceal one kilopascal.

By the time my own beer had come so, with the aid of a chopstick, I measured its depth: exactly 106 millimetres. Using my new weapon, I was able to show that the kilopascal lurked at the bottom of a pint of water, milk, beer, blood, sweat, or urine.

So I'd trapped the kilopascal in a pint of beer! But my victory was incomplete because I still did not know what he felt like. Of course, I still had my mug of coffee to fall back on, but that was a cumbersome form of the kilopascal. What I wanted was something more convenient; preferably something I could carry in my pocket...

I felt in my pocket for some change to pay for the beer, and suddenly had «the idea» — a pile of coins! Rushing back to the lab, I locked myself in the balance room and emptied my pockets of small change. I finally had the kilopascal backed into a corner; I would soon know what he felt like.

A few weighings later I had the answer — the humble penny. My pressure formula told me that a pile of nine pennies would press down with 1.01 kilopascal: in all my striving and stalking, this was the nearest I'd got to him. So let the physicists speak of their kilonewtons per square metre, I remain unimpressed. I've tracked the kilopascal to his lair: from now on he's a mere nine-pennyworths of pressure to me!

Guide to Chemical Education in the United States for Foreign Students

R.C. Brasted

Department of Chemistry, University of Minnesota, U.S.A.

One of the many committees of the American Chemical Society is one that is known as the International Activities Committee. This group over the past decade has initiated, as well as continued, many activities in the international arena. One committee was charred some four years ago with producing a reference source for students wishing to study chemistry in the United States. This document has been completed and should be ready for wide circulation at present.

Professor Robert C. Brasted, of the University of Minnesota, chaired the subcommittee responsible for the production of this Guide. Coordinators were chosen from outstanding educators and research persons in the academic field from the areas of the General, Inorganic, Organic, Analytical and Instrumentation, Physical Chemistry, and Biochemistry to develop each of these speciality areas. In addition to the Coordinators, a group of equally recognized experts in these speciality areas was chosen to work with the Coordinators in order that as wide a point of view as possible could be developed. In each of these areas three sub-divisions were identified, (a) a narrative or descriptive portion of the sub-discipline that would include the general prerequisites that would be expected, for instance, from high school for the undergraduate school as part of the graduate programs, (b) a brief bibliography of classroom texts, however, exclud-

ing the large reference volumes and journals that would be part of any discipline of chemistry, including laboratory titles, (c) typical examination questions that would represent both the objective and subjective kinds of examinations that are common in the undergraduate, as well as the graduate programs. Each of the sub-disciplines were treated in essentially the same fashion for both the undergraduate or work leading to the baccalaureate degree and, as well, graduate level work leading to the Masters and Doctorate degrees.

I was recognized throughout the construction of the volume that there is no single system of education in the United States and therefore, for both the undergraduate and the graduate educations in each speciality area a kind of hybrid was developed. Where wide variations in the education experience would be likely encountered, such situations were described.

Past experiences, not only on the part of the author, but those who assisted him, have indicated a need particularly in the measurement and evaluation process. It is often a traumatic experience for students from abroad to be exposed not only to the frequency of examinations, but the vast variety of questioning techniques. Within the narrative section there is in addition to the broad overview of the educational system, variation in nomenclature and language that exist in the United States as opposed to terminology in other countries.

The Guide does not attempt to cover the variety of problems (where they do exist) that are related to the immigration, the entrance into the community, medical problems, or financial problems. The subcommittee responsible for the generation of the Guide felt that there are ample materials that handle very adequately these kinds of problems or potential problems.

In summary, the Guide has been produced as a gift to our friends from abroad who have chosen the United States as a place to do either undergraduate or graduate work. It is in no sense intended to be a blueprint of education either for this country or any other country. Throughout there has been an admission that no one document can speak for all colleges and universities in the country. It is intended only to prepare the person wishing to study chemistry in the United States, for his or her entrance into the classroom and the laboratory; some concept of the preparation that he or she can expect that others from the U.S. in the class might have. Much of the vocabulary of our system can be learned. Our often unique and frequent measurement instruments should be less of a surprise to the student entering from abroad.

Single copies are to be sent to the major learning centers of the world, ministries of education, the United States Informations Service libraries (where they exist), and in general, to the extent that our budget will allow, as wide a circulation as possible. Copies will be sent to the Foreign Student Advising Offices of graduate degree granting institutions in the United States. Additional, as well as multiple, copies will be available from the American Chemical Society at as low a cost as possible. The American Chemical Society and its International Activities Committee sincerely hope that this will not only strengthen the ties with our friends in chemistry abroad, but will aid in developing a warm feeling for our country and its educational system as our foreign friends return to their homelands.

For further details, please write to the following address: Foreign Student's Guide, Attn: International Activities Committee, The American Chemical Society, 1155-16th Street NW, Washington, DC20036 USA

Garlock

Dichtungsplatten und Flachdichtungen

Gylon[®] übertrifft PTFE

- GYLON – von Garlock entwickelt und hergestellt, mit hervorragenden physikalischen Eigenschaften und deshalb wesentlichen Vorteilen gegenüber reinem und gefülltem PTFE.
- GYLON – im Gegensatz zu PTFE **praktisch kein Kaltfluss** dank geringen Kriech-

eigenschaften und hohem Rückformungsvermögen.

- GYLON – beige, blau und schwarz – für jeden Anwendungsfall das richtige Dichtungsmaterial.
- GYLON – für mehr Betriebssicherheit, längere Standzeiten und deshalb geringere Unterhaltskosten.

- GYLON – Spezifikationen:
 - Chemische Beständigkeit wie PTFE
 - Temperaturbeständigkeit von -200°C bis $+260^{\circ}\text{C}$
 - Betriebsdrücke bis 50 bar
 - Hohe Dauerelastizität
 - Lieferbar als gestanzte Dichtungen aus eigener Fabrikation bis Abmessung 1500×1500 mm
 - Materialstärken 0,4 – 0,8 – 1,6 und 3,2 mm.

- Verlangen Sie unsere Dokumentation.



Gylon



Gylon

Gylon

Gylon



KUBO-TECH AG

Lindauerstrasse 21, 8307 Tagelswangen
Tel. 052/32 69 21

G 245

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Boos Roman, Dipl.Ing.Chem. ETH, Hohenbühlweg 40, 7000 Chur

Hunziker Max, Dr., St.Alban-Ring 230, 4052 Basel

Schicht Rudolf, Dr., Chemin de la Ruaz, 1880 Bex

Zimmermann Jürg, Chemiker HTL und stud.chem., Rosenbühlstrasse 27, 8044 Zürich

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

Chronik

Ehrungen

Am Dies Academicus der *Universität Genf* am 2. Juni 1982 wurden drei bedeutende Chemiker ausgereicht.

Prof. Dr. *Georg Busch*, emeritierter Ordinarius für Festkörperphysik an der ETH Zürich erhielt den Titel doctor honoris causa für seine Arbeiten auf den Gebieten der Halbleiter und des Ferromagnetismus.

Dr. *Pierre Castan* (Genf) erhielt den *Prix Jaubert* für die Entdeckung des ersten gehärteten Epoxid-Harz 1938. Die Epoxidharze wurden später von Ciba, Basel, weiterentwickelt und gelangten unter dem Markennamen Araldit zu grösster technischer Bedeutung. (vgl. den Bericht über die Feier zum 80. Geburtstag von Dr. P. Castan in CHIMIA 34 (1980, 74-85).

Dr. *Günther Ohloff*, Forschungsleiter bei Firmenich SA in Genf wurde für seine zahlreichen organisch-chemischen Arbeiten über Riechstoffe ebenfalls zum doctor honoris causa ernannt.

Prof. Dr. *Hans-Rudolf Christen* (Winterthur), Professor an der Kantonsschule Winterthur und Lehrbeauftragter an der ETH Zürich für die Didaktik des Chemieunterrichts, bekannter Autor zahlreicher Lehrbücher, ist zum Ehrenmitglied des «Institut Grand-Ducal des Luxembourg», Section des Sciences naturelles, physique et mathématiques» ernannt worden.

Hochschulnachrichten

Universität Bern

Dr. *Kenneth J. Clemetson* wurde zum Privatdozenten für Biochemie ernannt.

Universität Fribourg

Prof. Dr. *Albert Gossauer* wurde zum Ordinarius für Organische Chemie und Direktor des Institutes für Organische Chemie gewählt. Prof. Gossauer tritt damit die Nachfolge des im Frühjahr zurückgetretenen Prof. Dr. H.J. Hansen an.

Prof. Gossauer, geb. 1936, ist Bürger von Zürich. Sein Chemiestudium absolvierte er an der Universität Madrid. Nach 1½ Jahren Forschungsarbeiten in Göttingen kam er ans Institut für Organische Chemie in Braunschweig, wo er sich 1974 habilitierte; 1977 wurde er daselbst zum Professor ernannt. 1979 wurde er als Ordinarius an die Technische Universität Berlin berufen. Prof. Gossauer

wird sein neues Amt in Fribourg am 1. September 1982 antreten. Die Interessen von Prof. Gossauer liegen vor allem auf dem Gebiet der Isolierung und Synthese von neuen Naturstoffen. Er ist Autor eines Buches über «Die Chemie der Pyrrole».

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Zu Privatdozenten wurden ernannt:

Dr. *Hans Böhni*, geb. 1937, wurde zum Ordinarius für Ingenieurchemie befördert.

Dr. *Jean-Luc Fauchère*, Oberassistent am Institut für Molekularbiologie und Biophysik für das Lehrgebiet «Molekulare Pharmakologie»

Dr. *Peter Günter*, Oberassistent am Laboratorium für Festkörperphysik, für das Lehrgebiet «Angewandte Physik»

Dr. *Jörg Kreuter*, Oberassistent am Pharmazeutischen Institut, für das Lehrgebiet «Pharmazeutische Technologie»

Veranstaltungen

Inland

Jahrestreffen 1982 der Verfahrens-Ingenieure in Basel

Veranstalter:

GVC·VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen
gemeinsam mit:

FVC-Fachgruppe für Verfahrens- und Chemieingenieur-Technik im SIA

Mittwoch, 29. September 1982

9.30 Uhr *Eröffnungssitzung*

Festvortrag Prof. Dr. *H. Ursprung*, Präsident der ETH Zürich:

«Biologie im Vormarsch»

14.00 Uhr *Fachvorträge*

Vortragsgruppen: Werkstoffe, Sicherheitstechnik I, Verbrennung, Grundlagen, Extruder, Arbeitsmedizin, Radionuklidtechnik, Elektrochemie

17.00 Uhr *Sonderveranstaltung*

Technik und Gesellschaft im Wandel

Moderator: Prof. Dr.-Ing. *O. Mahrenholtz*, Hannover

Dr. *H. Thielmann*, Nestlé AG, Vevey:

«Technik und Gesellschaft im Wandel —

Die Konsequenzen für das Handeln des Ingenieurs»

Dipl.-Ing. *B. Sälzer*, MEdP, Strassburg/Darmstadt:

«Technik und Gesellschaft im Wandel —

Die politische Verantwortung des Ingenieurs»

Diskussion

Donnerstag, 30. September 1982

9.00 Uhr *Fachvorträge*

Vortragsgruppen: Prozessautomatisierung, Sicherheitstechnik II, Thermische Trenntechnik, Gas/Feststoffströmung, Lebensmittelverfahrenstechnik I, Rühren, Reaktionstechnik I, Adsorption

14.30 Uhr *Fachvorträge*

Vortragsgruppen: Prozessdynamik und Prozessführung, Umwelttechnik I, Instandhaltung, Verfahrenstechnik in der Pharmazie, Lebensmittelverfahrenstechnik II, Bioverfahrenstechnik, Extraktion I

Freitag, 1. Oktober 1982

9.00 Uhr *Fachvorträge*

Vortragsgruppen: Prozess- und Anlagentechnik, Umwelttechnik II, Wärme- und Stoffaustausch, Mechanische Verfahrenstechnik, Membrantechnologie, Reaktionstechnik II, Extraktion II

Das Fachprogramm umfasst in den genannten Vortragsgruppen 31 Übersichts- und 67 Fortschrittsvorträge. Alle Vortragsveranstaltungen finden in der Schweizer Mustermesse Basel statt.

Das komplette Programm mit den Anmeldeunterlagen sowie Informationen zum Rahmenprogramm und zu den Abendveranstaltungen erhalten Sie auf Anfrage bei der

GVC·VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen

Graf-Recke-Strasse 84, Postfach 1139, D-4000 Düsseldorf 1, Telefon (0211)6214-257, Telex 08586525

Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

162. Jahresversammlung Basel

7.-10. Oktober 1982

Allgemeines Symposium

«Naturforschung im Dienste des Gemeinwohls»

«Les Sciences Naturelles au service de la communauté»

(Leitung: Prof. Dr. W. Arber, Biozentrum Basel)

Prof. Dr. St. Müller (ETHZ, Zürich)

«Erdbeben: Gefährdung, Vorhersage und Schadenminderung»

Prof. Dr. H. Oeschger (Universität Bern)

«Beitrag der Physik zur Umweltforschung»

Dr. K. Heusler (Ciba-Geigy Basel)

«Natur und Chemie»

Prof. Julian Davies (Biogen S.A. Genf)

«Genetic Engineering: from basic to applied research»

Prof. G. Ourisson (Université Louis Pasteur, Strasbourg)

«La méthode scientifique au service de la collectivité. Comment être utile malgré les planificateurs»

Sekretariat:

Frau Kottmann-Madolny

In den Vogelgärten 9, 4123 Allschwil/BL, Tel. 061/63 57 12

Ausland

5th International Symposium

«Large Chemical Plants»

Energy — Feedstocks — Processes

20-22 October 1982 Antwerp, Belgium, the Royal Flemish Society of Engineers (K.VIV) Chemical Engineering Section, K.VIV -L.C.P.5, Jan van Rijswijcklaan 58, B-2000 Antwerp (Belgium)

Buchbesprechungen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. U — Uranium. Supplement Volume D2: Solvent Extraction of Uranium. By R. Keim, Y. Marcus, C. Keller. 1981. 77 ills. XIII + 390 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 998,—.

Bei der Bearbeitung der Actiniden, welche offenbar in vollem Gange ist, stützt sich das Gmelin-Institut weitgehend auf das Kernforschungszentrum Karlsruhe. Verschiedene Bände sind, ganz oder teilweise, von Mitarbeitern des Zentrums verfasst

worden. Diese Zusammenarbeit ist zu anerkennen und zu begrüßen, denn sie bietet Gewähr dafür, dass die oft sehr schwer zugängliche Spezialliteratur auf diesem Gebiet möglichst vollständig in den «Gmelin» eingeht. Der vorliegende Band D2 ist der erste der D-Reihe, welche sich mit der Chemie des Urans in Lösung befasst. Mit dem Titel «Solvent Extraction» überschriften behandelt der Band D2 die Verteilung von Uran zwischen zwei nichtmischbaren flüssigen Phasen. Nach einer kurzen Einführung wird die Extraktion von Uran durch Solvation (Kapitel 2), durch Komplexbildung mit sauren Extraktanden (Kap. 3) und durch Ionenpaarbildung (Kap. 4) abgehandelt. Wegen der grossen analytischen und technischen Bedeutung des Extraktionsprozesses sind bisher über 500 verschiedene Substanzen auf ihre Verwendbarkeit geprüft worden. Das altbewährte Tributylphosphat scheint aber nach wie vor bei der Aufbereitung von Uranmineralien und Kernbrennstoffen das meist verwendete Extraktionsmittel zu sein. Der Band wurde von Z. Kolarik vom Kernforschungszentrum Karlsruhe in englischer Sprache verfasst. Die Darstellung des Materials ist klar und übersichtlich und die Literatur ist bis Ende 1979 vollständig ausgewertet. Zu bedauern ist, dass der Band D1, der das allgemeine Lösungsverhalten von Uran beschreiben wird, nicht vor dem vorliegenden Band D2 publiziert werden konnte.

H. Güdel

Health Care Products

Recent Developments. Chemical Technology Review. No. 196. By S. Torrey. 1981. XIII + 354 pages. NDC. Noyes Data Corporation New Jersey/USA. Price cloth \$ 45.—.

Der weitere Band dieser Serie (der letzte, die US-Patentliteratur bis 1978 umfassende trug noch den für uns anschaulicheren Titel «Cosmetics, Toiletries and Health Care Products») berücksichtigt praktisch alle auf dem Gebiete der Kosmetik von 1979 bis 1981 erteilten US-Patente. Dieses in nur etwa zwei Monaten und trotzdem sorgfältig entstandene, «Almost Instant Book» (NDC), bietet somit vom juristischen Patentjargon befreite und dennoch präzise Information über Zusammensetzung, Herstellungsverfahren, Synthesewege und Wirkungsweise, usw. neuester Kosmetika bzw. deren Bestandteile. Entsprechend der die schweizerische Definition für Kosmetika übersteigenden Umschreibungen der FDA, Food and Drug Administration, werden solche Angaben aber auch für etliche OTC-Präparate (Over The Counter Drugs) gemacht. Letztere gehören zu den bei uns freiverkäuflichen, jedoch bei der IKS, Interkantonale Kontrollstelle für Heilmittel, registrierpflichtigen Spezialitäten für äusserliche Anwendungen. Bei Benutzung dieses Buches im Hinblick auf den Schweizermarkt ist die eingangs erwähnte Titelvereinfachung somit angesichts des Buchinhaltes verhänglich:

Die bei uns geltenden Abgrenzungen zwischen Heilmitteln und Kosmetik-Gesetzgebung müssen daher stets im Auge behalten werden. Der Buchumfang und Inhalt geht aus folgender Aufstellung der Anzahl beschriebener Produkte hervor: Mund- und Zahnpflege: 73, Haarpflege und -färbung, Shampoos, Toiletenseifen: 78, Deodorants und Schweisshemmer: 14, Crèmes und Lotions: 19, Akne- und Psoriasismittel usw.: 17, Sonnenschutz, -brand, -bräunungsmittel: 12, Nagelbehandlung: 5, Badezusätze: 8, Verschiedenes: 7. Also total 233 Patente. Neben einem Patentnummern- und Erfinder-Index findet sich am Schluss auch ein solcher für Patentnehmerfirmen, darunter viele aus Europa. Alles in allem ein übersichtlicher Band mit sauber dargestellten Formeln. Und sicher eine Fundgrube für Innovationsfreundliche und -freudige. Aber viele der verwendeten Stoffe halten der «Liste der pharmakologisch wirksamen, für die Herstellung von kosmetischen Mitteln zulässigen Stoffe» (vom 11. Dez. 1980) des BAG, Bundesamtes für Gesundheitswesen nicht stand.

Zudem lehrt das Buch — dem Zeitgeist entsprechend — dass in diesem Zeitraum wieder etliches erfunden wurde, was schlecht-

hin als «american gimmick» einzustufen wäre: Weder vom Anwendungszweck noch von der Wirksamkeit her betrachtet, stellen diese Produkte (zumindest bei uns) ein Konsumentenbedürfnis dar. Denn: wem fehlte bisher schon z. B. eine Zahnpasta, die sich im Munde von selbst erwärmt, oder eine solche, die anfänglich anders schmeckt als am Schluss der Reinigung?

A. P. Daepf

Über das Denken in Modellen

Ein Beitrag zur Didaktik der Chemie. Von G. Keller. 57 Seiten. Verlag Diesterweg/Sauerländer. Preis Fr. 10.70.

Das schmale Bändchen gliedert sich in zwei Teile: In den Kapiteln 1–3 wird versucht, nebst einer Modelldefinition eine -klassifikation zu geben, die Rolle der Modelle bei der wissenschaftlichen Erkenntnisfindung zu erläutern und die Bedeutung und Notwendigkeit von Modellen in der Chemie und im Chemieunterricht aufzuzeigen. In Kapitel 4 werden konkrete Modellvorstellungen im Chemieunterricht vorgestellt.

Der Autor gelangt nach der Vorstellung und Diskussion der Varianten verschiedener Quellen zur Definition: «Modell im technisch-wissenschaftlichen Bereich ist eine nach Einengung und Simulation der Realität zum Zwecke der Erkenntnisgewinnung erstellte Abbildung der Realität.» Er sieht im Modelldenken den rationalisierbaren, vielleicht erlernbaren, Teil der Hypothesenbildung. Es werden Kriterien zur Überprüfung der Validität der Modelle aufgezeigt.

Da die Vorgänge im atomaren Bereich nicht direkt beobachtbar sind, sondern nur durch makroskopische Experimente aufgeklärt werden können, gehört der Umgang mit Modellen zu den wesentlichen Denkweisen des Chemikers. Dabei bietet sich ihm Gelegenheit, diese einmal erlernte Denkart aus der Chemie herauszutransferieren, z. B. auf gesellschaftswissenschaftliche Probleme.

Der zweite Teil des Werkes will demonstrieren, wie dieses Modelldenken auf den Schüler übertragen werden kann. Sehr detailliert wird dies getrennt für die Sekundarstufe I (Sekundarschule, Berufsschule) und II (Gymnasium) dargestellt. Für beide Stufen wird das schrittweise Vorgehen in den Bereichen «Aufbau der Atome», «Chemische Bindung» und «Chemische Reaktionen» skizziert. Im Anhang wird in einer grafischen Übersicht eine Synopse der Modellvorstellungen im Chemieunterricht gegeben.

Gerade dieser zweite Teil macht das Buch zu einem wertvollen Hilfsmittel für den Lehrer. Es zwingt ihn, wieder einmal ernsthaft über seinen Unterricht nachzudenken, seinen Stoff kritisch zu betrachten. Die Darstellungen Kellers können zur Lektüre wärmstens empfohlen werden.

Th. Fuhrer

Chemie – Erfahren und Erforschen

Allgemeine und anorganische Chemie. Von G. Klemmer und G. Vollmer. 140 Seiten. Verlag Diesterweg/Sauerländer. Preis Fr. 12.90.

Einmal mehr wurde versucht, die faszinierende Welt der Chemie in einem Buch für den jungen Laien ohne naturwissenschaftliche Vorbildung darzustellen. Und dies sei gleich vorweggenommen: Der Versuch scheint dem Rezensenten recht geglückt.

Der Inhalt gliedert sich in einen Theorieteil (82 S.) und einen Arbeitsteil (47 S.), sowie einen Anhang (5 S.) mit Tabellen. Ein Sachverzeichnis ergänzt den Band.

Die einzelnen Kapitel werden parallel behandelt: Im Theorieteil erfolgt die Entwicklung der Themen, die im Arbeitsteil durch einfache Versuchsanleitungen und weiterführende Fragestellungen konsolidiert werden. Diese Art der Präsentation der Chemie dürfte beim Schüler motivierend wirken.

Die Lerninhalte sind die üblichen eines solchen Werkes: Stoffe, Elemente, Verbindungen – Grundgesetze – Atombau – Sauerstoff – Säuren, Basen, Salze – Wasser – Metalle.

Augenfällig ist das Bestreben der Autoren, bei aller notwendigen Simplifizierung, komplizierte Sachverhalte dennoch korrekt wiederzugeben, beispielsweise das Entstehen des Bohr'schen Atommodells. Schade, dass dieser korrekte Stil bei der Behandlung der Reduktion nicht beibehalten wurde, die als eine Sauerstoff entziehende Reaktion definiert wird. Geschickt wurde immer wieder der Bezug zur Erlebniswelt des Jugendlichen geschaffen. Richtigerweise wurde auch grosses Gewicht auf praktische Aspekte gelegt: Einsatz chemischer Verbindungen als Düngemittel, Probleme der Umweltgefährdung, Energiefragen usw.

Leider macht die graphische Gestaltung einen veralteten Eindruck. Die Textpassagen sind zu lang, zu wenig aufgelockert, die Abbildungen zweifarbig.

Befremdend berührt die Kopie des Hochofen-Schemas (S. 78) und der Eisenerz-Abbildungen (S. 77) aus dem Werk von Christen «Struktur, Stoff, Reaktion» (1974) aus demselben Verlag.

Th. Fuhrer

Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis

Band 17: Fluorimetrie

Von M. Zander. 1981. 51 Abb., 12 Tab. VIII + 127 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis DM 68.—.

Der Schwerpunkt des Buches liegt überwiegend in der eingehenden Darstellung der theoretischen Grundlagen der Lumineszenz organischer Moleküle und in der ausführlichen Erörterung der methodischen Grundlagen. Die Beschreibung von rund einem Dutzend spezieller fluorimetrischer Techniken ist wohl umfassend und reicht von der Tieftemperaturfluorimetrie über die zeit-aufgelöste und Laser-induzierte bis hin zur Röntgenstrahlen-induzierten Fluorimetrie. Den Anwendungen sind leider nur insgesamt 16 Seiten gewidmet. Hinweise auf die praktische Anwendung finden sich auch in den theoretischen Kapiteln eher spärlich. Das Werk richtet sich demnach vorwiegend an den theoretisch interessierten Analytiker, also eher an den Wissenschaftler als an den Praktiker.

E. Baumgartner

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher

Keine Besprechung.

Chemikaliengesetz.

Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen.

9. Ergänzungslieferung.

Kommentar von Dr. Peter Schiwy.

Verlag R.S. Schulz, Percha am Starnberger See.

Handbook of Adhesive Raw Materials.

By Ernest W. Flick.

Noyes Publications, New Jersey, USA.

Technique of Electroorganic Synthesis.

Volume V, Part III.

Ed. by N.L. Weinberg and B.V. Tilak.

John Wiley + Sons. New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapore.

Physikalische Chemie. Teil I:

Atome, Moleküle, Kerne.

5. neubearbeitete Auflage.

Von G.M. Barrow, Bearbeitung G.W. Herzog.

Bohmann Verlag Wien / Friedr. Vieweg + Sohn Braunschweig/Wiesbaden.

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

CfG weiterhin auf Erfolgskurs

Zu einer Zeit, da die wirtschaftliche Situation weltweit Sorgen bereitet, darf sich dieses Unternehmen über den weiteren Aufwärtstrend besonders freuen. Dass hier nicht nur das Glück im Spiel sein kann, zeigt eine nähere Betrachtung deutlich.

Da fällt zuerst die enge Verbundenheit mit der Kundschaft auf. Die CfG wird als zuverlässiger Partner geschätzt. Die Anliegen der Kunden werden ernst genommen und positiv umgesetzt. So zeichnet sich die CfG durch Innovation, gute Produkte und erstklassige Dienstleistungen aus.

Diese Überlegungen stehen auch hinter dem Entschluss, einen eigenen Neubau zu erstellen, der nun eingeweiht werden konnte. Während ca. 10 Tagen (21. bis 30. Juni 1982) standen den Kunden die neuen Räumlichkeiten zur Besichtigung offen. Die CfG nutzte die Gelegenheit, das Lieferprogramm mit seinen Neuheiten wieder einmal gesamthaft vorzustellen.

In der CfG-Gruppe werden heute weltweit 300 Mitarbeiter beschäftigt, wovon 20 in der seit 10 Jahren bestehenden schweizerischen Tochtergesellschaft. Die Muttergesellschaft und gleichzeitig Produktionsstätte hat ihren Sitz in Heidelberg. Von da aus wird in über 60 Länder exportiert. In 12 Ländern bestehen eigene Werksniederlassungen, die nach dem Joint Venture System aufgebaut sind, d.h., der jeweilige Geschäftsführer ist an der Gesellschaft massgeblich beteiligt. Im Falle



*Probleme sind da, um gelöst zu werden: (von links) Herren Gabriel, Leutwyler und Lehmann
(Foto: BAG Brunner Verlag AG)*

der Schweiz liegen 49% der Aktien in schweizerischem Besitz. Der Gruppenumsatz wird für 1982 auf Fr. 40 Millionen voranschlagt, wobei die Schweiz daran mit Fr. 5 Millionen beteiligt sein wird.

In der Schweiz wird nicht produziert, sondern nur montiert und dies ausschliesslich im Anlagenbau. Es wird jedoch beabsichtigt, mittelfristig in der Schweiz gewisse hochtechnische Kleinserien herzustellen.

Die Basis der Produktionspalette bildet eindeutig die Dosiertechnik, welche im Durchschnitt 50% des Umsatzes ausmacht. Die restlichen 50% verteilen sich auf die entsprechende Peripherie sowie den Anlagenbau.

In der Dosiertechnik bietet die CfG wohl das vielseitigste Programm an. Diese Vielfalt bringt dem Kunden den Vorteil, einen Partner zur Seite zu haben, der ihn in den gesamten Verfahrensabläufen beraten kann.



Das neue Geschäftshaus der CfG

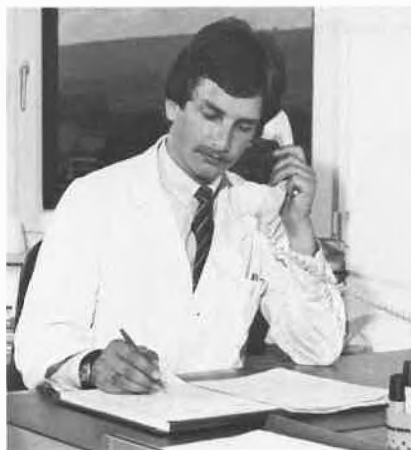
(Foto: BAG Brunner Verlag AG)



Jost Leutwyler, Geschäftsführer



Hans Lehmann, Verkaufsleiter



Moritz Gabriel, Techn. Leiter

(Fotos: BAG Brunner Verlag AG)

Aus dem vielseitigen Programm greifen wir einige interessante Neheiten heraus:

ProMinent-Extronic-Flüssigdosierung im Ex-Bereich.

ProMinent electronic Dosierpumpen sind seit Jahren weltweit in praktisch allen Indu-

striezweigen eingeführt und Marktführer unter den Magnetmembranpumpen mit elektronischer Steuerung.

Diesen Rang erreichten sie nicht nur durch gleichbleibend hohe Qualität, sondern auch durch eine einzigartige Bündelung von vorteilhaften Eigenschaften, die sie als universell einsetzbare Labor- und Industriedosierpumpen auszeichnen:

- getrennte Einstellbarkeit der Dosierfrequenz und des Fördervolumens pro Hub. Dadurch wird ein Einstellbereich von 0,4% bis 100% (1:250) und eine hohe Reproduzierbarkeit geboten.
- Eine Vielzahl von unkomplizierten Möglichkeiten, die Hubfrequenz prozessabhängig zu steuern, z.B.:
 - durch externe Schaltkontakte,
 - 0-20 mA Signale, die in der Pumpe selbst in eine proportionale oder umgekehrt proportionale Hubfrequenz umgewandelt werden,
- Die Developan[®] Dosiermembranen: PTFE-Beschichtung machen sie zur Universalmembrane, einvulkanisierter Stahlkern gewährleistet die Dosiergenauigkeit auch bei schwankenden Systemdrücken, der extrem kurze Hub von max. 1,25 mm lässt sie auch jahrelangen Dauerbetrieb überstehen.

Diese Pumpenreihe gibt es jetzt unter der Bezeichnung *ProMinent-Extronic* für den *Ex-Bereich* und zwar für die Verwendung in Bereichen der höchsten Schutzklasse der Zündschutzart «druckfeste Kapselung» für Zündgruppe II (elektrische Betriebsmittel für explosionsgefährdete Bereiche ausser schlagwettergefährdete Bereiche). Die Zündschutzzulassung gemäss den europäischen Richtlinien «EN50014/50018» ist «EExdIIC T6». Die Summe der vorteilhaften Merkmale dieser ProMinent-Extronic Baureihe (16 Grundtypen) dürfte einmalig sein:

- zugelassen sowohl für brennbare als auch nicht brennbare Flüssigkeiten.
- Förderinheit, Antrieb und Steuerteil mit Bedienelementen sind kompakt in einem Gerät vereint. Abmessungen der grössten Bauform
L x B x H = 375 x 145 x 270 mm!
- Einstellung der Förderleistung:
 - a) durch Mikrofeineinstellung der Hublänge 1:10 (Auflösung 1:125)
 - durch Hubfrequenzwahl intern 1:25 oder extern durch Schaltkontakte oder in Abhängigkeit von 0-20mA (4-20mA) Steuersignalen
- Leistungsbereiche: von ca. 3ml/h bis 56 l/h Drücke bis 25 bar
- Materialauswahl: Fördereinheiten für nicht brennbare Medien wahlweise aus Plexiglas[®], PVC hart, PTFE oder Edelstahl 1.4571; für brennbare Medien Edelstahl 1.4571. Membrane PTFE-beschichtet.

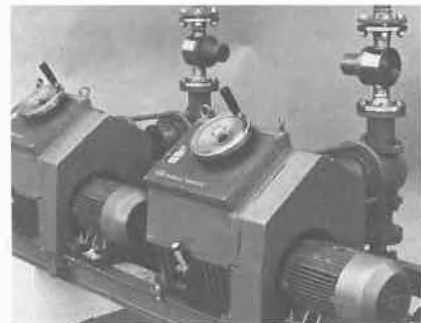
Die Erfahrung aus der Herstellung und dem weltweiten Service von merheren 100.000 Magnetpumpen liessen dieses technisch hochentwickelte Produkt entstehen, das viele Probleme bei der verfahrensabhängigen Flüssigdosierung im Ex-Bereich lösen wird.



Da eine grosse Anzahl der verwendeten Bauelemente aus der Grossserie der Standardpumpen stammen, werden ProMinent-Extronic Dosierpumpen auch aus wirtschaftlicher Sicht eine interessante Alternative darstellen. **Leserdienst 30**

ProMinent MAKRO Dosiermaschinen

Dieses vollständig neuentwickelte Pumpensystem nach dem Bausteinprinzip erfüllt die vielfältigen und hohen Anforderungen, die vom Anwender im industriellen Einsatz gestellt werden.



Die wesentlichen Vorteile der ProMinent MAKRO:

- hohe Leistung bei geringem Gewicht und kompakter Bauweise (Alu-Gehäuse, - Pleuelstange und -Kolbenshubstange)
- günstige Kinematik
- optimale Wahl des elektrischen Antriebs — jede Motorart kann angeschlossen werden, auch kundenseitig gestellte Motoren
- Kraftübertragung Motor-Getriebe über Zahnriemen (nicht direkt angeflanscht)
- Drehzahlregelung
 - 1) über stufenlose Getriebe
 - 2) über drehzahleregelten Elektromotor
- Baukastenprinzip
 - 1) motorischer Antrieb
 - 2) Triebwerke in Reihe (kein Christbaum)
 - 3) Hubverstellrichtung (elektrisch, pneumatisch, hydraulisch in Stillstand und Betrieb)
 - 4) Pumpenkopf (Kolben-, Kolbenmembran- und andere Köpfe)
- jedes Triebwerk (auch aus der Mitte) kann leicht ausgebaut werden
- konstante vordere Totpunktlage des Kolbens (wichtig bei hohen Drücken) →

- hohe Einstell- und Ablesegenauigkeit der Hublänge (30 cm Skalenlänge)
 - linearisierte Fernmeldung und linearisierte Anzeige der Hublänge
 Betriebssicherheit, Zuverlässigkeit, hohes Leistungsverhältnis bei kompakter Bauweise wurden bei der computergestützten Optimierung der Auslegung des Triebwerkes ebenso berücksichtigt wie die wichtige Forderung nach Überlastbarkeit und hoher Lebensdauer der verwendeten Materialien.
 Leistungen pro Pumpmodul zwischen 24,5 l/h gegen 1290 bar und 3107 l/h gegen 10 bar, als Sonderanfertigung können auch andere Leistungsbereiche angeboten werden.

Leserdienst 37

ProMinent Dosierpumpe mikro B

Eine neue Dosierpumpe für Industrie und Labor, die extrem genau, zuverlässig, wirt-



schaftlich und vielseitig im Mikroliterbereich arbeitet (Förderbereich 1 µ bis 1200 ml/h bei Gegendruck bis 30 bar).

Das Problem, Flüssigkeiten im Mikroliterbereich exakt zu dosieren, hat CfG bereits erfolgreich mit der Präzisions-Dosierpumpe ProMinent-°mikro gelöst. Aus diesem Mo-

dell wurde jetzt eine neue Baureihe entwickelt: ProMinent° mikro B.

Die ProMinent° mikro B ist eine Präzisions-Kolbendosierpumpe, die sich durch viele Vorteile auszeichnet. Sie ist einerseits kompakt und robust — das Antriebsgehäuse ist nach Schutzart IP 64 abgedichtet — was besonders beim industriellen Einsatz von grossem Vorteil ist, andererseits ist sie extrem bedienungsfreundlich, handlich, von höchster Präzision und erfüllt so auch alle Ansprüche, die ein modernes Forschungslabor an eine Präzisions-Dosierpumpe stellt. Die Hublänge kann manuell über eine Mikrometerschraube im Verhältnis 1:50, die Hubfrequenz über einen Potentiometer im Verhältnis 1:25 eingestellt werden. Die elektronische Steuerung ist für vielfältigste Anwendungsmöglichkeiten eingerichtet und löst damit vielfältigste Aufgaben im Labor und in der Industrie im Mikroliterbereich.

Leserdienst 38

Laboratoriumstechnik

Neue Ionenanalysenmöglichkeiten von Dionex

Übergangsmetalle, UV-VIS-Licht absorbierende und viele nicht absorbierende Verbindungen und Aminosäuren können mit den neuen Opti-Ion Detektoren von Dionex Corp. analysiert werden.

Der Opti-Ion/UV-Vis Detektor lässt sich für Ionen- und Flüssigchromatographie einsetzen. Kombiniert mit den Serie 2000i Ionenchromatographen bietet er signifikante Vorteile bei der Trennung und dem Nachweis von Übergangsmetallen und UV-Vis Licht absorbierenden sowie nicht absorbierenden Substanzen. Der Detektor arbeitet mit einer Deuteriumlampe und auswechselbaren Filtern im Bereich von 200-750 nm. Bei Fluoreszenzarbeiten findet der Opti-Ion/Fluor Detektor mit «Post Column Reactor» Verwendung. Diese erlaubt eine hohe Detektionsempfindlichkeit von Aminosäuren und Polyaminen.

Diese Detektoren erlauben zusammen mit den Serie 2000i Ionenchromatographen und IonPac Säulen-Technologie komplette Ionenanalysenmöglichkeiten. Die Serie 2000i ist eine komplette Linie von vollständig inerten Ionenchromatographen. Sie widerstehen korrosiven Proben und Puffern und arbeiten bis 130 bar. Der Analytiker ist damit in der Lage, mehrere hundert Ionen pro Tag zu bestimmen.

Das Präzisionsgerät liefert alle Informationen über die in einer Probe enthaltenen Ionen mit einer Empfindlichkeit bis in den ng/l (ppt) Bereich. Die Serie 2000i Geräte sind computer-kompatibel, automatisierbar und haben einen mikroprozessorgesteuerten Leitfähigkeitsdetektor. Die Probenvorbereitung ist minimal, meist genügt einfache Verdün-

nung und Injektion der Probe. Die neue Serie 2000i und die entsprechende Säulen- und Detektortechnologie ermöglichen Hunderte von Anwendungen im Umweltschutz, Chemie und Petrochemie, Energieerzeugung, Metall- und Lebensmittelindustrie, Pflanzenbau, Medizin und Biochemie, Papiererzeugung, Halbleiterfabrikation, Betriebshygiene und vielen anderen Bereichen.

Dionex Anwendungslabor helfen bei der Lösung von Ionenchromatographieproblemen und veröffentlichen regelmässig neue Anwendungsbeispiele.

Weitere Informationen erhalten Sie mit:

Leserdienst 39

Ionenchromatographie in der Betriebshygiene

Die Ionenchromatographie ist eine ausserordentlich nützliche Technik zur Separation und Detektion von vielen Ionenspezies, welche von Interesse in der Betriebshygiene sind.

Die Probenvorbereitung ist einfach und Interferenzen sind minimal. Die Ionenchromatographie ermöglicht den Nachweis von Formaldehyd, Monochloressigsäure, Methylamin, Säuredämpfen, Azid, Schwefeldioxyd und vielen anderen Substanzen.

Hydrazin, Cyanid und Sulfid lassen sich mittels elektrochemischer Detektion im niederen ppm-Bereich bestimmen.

Die Technik der «Mobile Phase Ion Chromatography» (MPIC) erlaubt die Trennung und Quantifizierung von aromatischen und aliphatischen Aminen wie z.B. Aethanolaminen. Dieselbe Technik wird für aromatische und aliphatische Sulfonsäuren, einschliesslich grenzflächenaktiven Mitteln (Surfactants) wie etwa Laurylsulfat benützt.

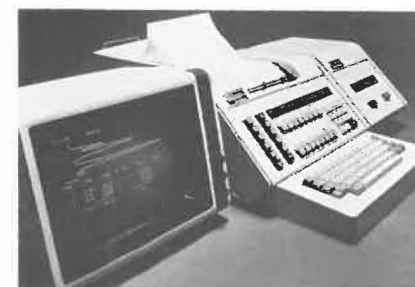
Die neue Serie 2000i Ionenchromatographen bestehen aus einem vollständig inertem Fluss-System, erlauben höheren Rückdruck und lassen sich mit dem AutoIon 100 Controller automatisieren. Die Entwicklung von neuen Säulen kombiniert mit Post Column Reaction erlaubt den Nachweis von Übergangsmetallen im Spurenbereich.

Weitere Informationen erhalten Sie mit:

Leserdienst 40

Chromatopac C-R2A — Neuer 2-Kanal Integrator von Shimadzu

Der Chromatopac C-R2A ist ein neuer, mikroprozessorgesteuerter Integrator mit eingebautem Printer/Plotter. Er ist in Basic programmierbar und kann mit einem Zweikanalmodul oder einem Bildschirm ausgerüstet werden. Von einem Kassettengerät aus können Bedienungseinstellungen, Basic Programm und/oder Chromatogramme gespeichert werden. Über die Current Loop Interfaces kann das LC-4A-HPLC-System gesteuert werden.



Als Zusatz ist ein Bildschirm für die graphische Darstellung der Kurven oder Daten erhältlich. Mit dem 2-Kanalmodul können 2

Chromaogramme zeitgleich übereinander geschrieben werden. Die Basislinie kann auf Wunsch nach jedem Chromatogramm eingezeichnet werden. Für die Verarbeitung von GPC ist ein spezielles Programm erhältlich. Wie auch sein Vorgänger-Modell, ist dieser neue 2-Kanal Integrator äusserst preiswert.
Leserdienst 41

Neues Infrarot-Spektrophotometer IR-435 von Shimadzu

Das IR-435 hat einen Mikroprozessor und einen Printer Plotter. Der Messbereich ist $4000-400\text{ cm}^{-1}$ und der Monochromator arbeitet mit zwei Gittern.

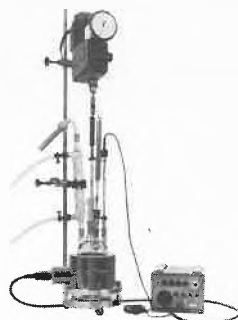
Der Printer Plotter ist von der neuesten Art: Er schreibt eine Linie parallel, hat also keinen beweglichen Teil mehr.

Nebst allen normalen Bedienungen, hat das Gerät einen Datenprozessor, der es erlaubt, Spektren zu speichern, Subtraktionen, Divisionen und vieles mehr auszuführen. Der Speicher ist durch eine Batterie bei Netzausfall gesichert. Berücksichtigt man die enormen Leistungen dieses Gerätes, so ist der Preis erstaunlich niedrig.
Leserdienst 42

Gerät zum Prüfen der chemischen Beständigkeit von Werkstoffen

Für die Industrie und Forschungsabteilungen wird ein Prüfapparat angeboten, der es ermöglicht, metallische oder nichtmetallische Werkstoffe bezüglich ihrer chemischen Beständigkeit gegenüber verschiedener Angriffsmittel zu untersuchen. Dabei wird die zu prüfende Oberfläche während des Versuchs mit dem korrodierenden Mittel nicht nur in Berührung gebracht, sondern auch — wie in der Praxis — in Bewegung gehalten und beheizt. Als Werkstoffprobe dient eine in das Gerät einzusetzende Probeplatte von $100\text{ mm } \varnothing$. Ausgesetzt werden kann diese Probe jedem fließfähigen Medium (z.B. Emulsionen, Suspensionen, Dispersionen, Aufschwemmungen oder feines Pulver). Da alle Teile des Prüfapparates aus Glas oder Kunststoff bestehen, wird der Korrosionsvorgang nicht durch fremde Metallspuren beeinträchtigt. Die Temperaturen des korrodierenden Mediums und des sich bildenden Gases können an jeder beliebigen Stelle gemessen werden. Das gewährleistet die exakte Einhaltung der gewünschten Prüftemperatur. Die Heizung ist ausgelegt für einen Netzanschluss von 220 V , die maximale Leistung beträgt 440 W und die maximale Betriebstemperatur 250°C . Die Oberflächenbeanspruchung der Probe durch die Bewegung des Angriffsmittels entspricht dem Rührvorgang in einem Betriebskessel. Beim Vorliegen von Suspensionen mit Feststoffpartikeln werden die Erosionseffekte somit voll mitgeprüft. Verschiedenes Sonderzubehör erlaubt es, die Korrosionswirkung auch in Verbin-

dung mit dem direkten Wärmeübergang zu prüfen. Ebenso kann der Einfluss der Thermodiffusion oder das Thermospannungsverhalten (bei Verbundwerkstoffen) durch definiertes Temperaturgefälle gemessen werden. Das Prüfgerät stellt einen wesentlichen Fortschritt gegenüber herkömmlichen Prüf-



methoden dar und ermöglicht Korrosionsversuche, wie sie sich bisher schlecht durchführen liessen. So konnten beispielsweise auf dem Sektor der Metalloberflächenkorrosion, der Kautschukprüfung, im Bereich organischer Beschichtungen (insbesondere auf Thermo- und Duroplastbasis) sowie in der Emailindustrie bereits aufschlussreiche und neuartige Erkenntnisse gewonnen werden. Nähere Informationen erhalten Sie mit:

Leserdienst 43

Neuer „on-column“ Kapillarinjektor bringt erhebliche Leistungssteigerung in der Chromatographie

Varian Ass. hat einen „on-column“ Injektor auf den Markt gebracht, der sich durch eine grössere Leistungsfähigkeit, verglichen mit



anderen Systemen, ausgezeichnet. Er ist für den Betrieb mit Quarzsäulen (fused silica) ausgelegt und liefert in Verbindung mit den Gaschromatographen der Vista-Serie und der Modellreihe 3700 von Varian ausgezeichnete Resultate.

Hervorragende Ergebnisse erhält man bei der sonst schwierigen Quantifizierung von Probegemischen, in denen nicht nur die Siedepunkte der Komponenten einen weiten Bereich überschreiten, sondern auch grosse Polaritätsunterschiede vorhanden sind. Ein einmaliges Schleusensystem für die Injektionsnadel macht ein Septum überflüssig und garantiert absolute Leckfreiheit.

Der neue Injektor verfügt über eine eigene Heizung und kann mit allen Ionisationsdetektoren wie FID, EDC, TSD und FPD von Varian verwendet werden. Er ist mit den Trägergasen H_2 , N_2 und He kompatibel.

Leserdienst 44

Sulfid-Condimat

Sehr oft werden für die Führung chemischer Prozesse physikalische Parameter als Regelgrössen eingesetzt. Diese sind in der Regel einfach zu erfassen und gut in elektrische Signale umzuwandeln. Nicht-chemische Grössen eignen sich jedoch nicht immer zur wirklich optimalen Prozesssteuerung; vielmehr drängt sich der Wunsch auf, den Ablauf einer Reaktion direkt durch eine chemische Messgrösse zu verfolgen.

Der Polymetron-Sulfid-Condimat wird zum Beispiel in biologischen Kläranlagen in Erdölraffinerien benötigt. Ein Condimat mit Ex-sicherem Analysenteil und dem neuen Ionentransmitter Typ 8287 (PTB-Prüfschein E Ex ia IIC, Nr. 80-2005) ist für diesen Einsatz in explosionsgefährdeten Zonen geeignet.



Die Konzentration von Sulfidionen wird mit der Polymetron-Sensotrode[®] gemessen, die dem industriellen Betrieb entsprechend robust und betriebssicher gebaut ist. Ein speziell abgestimmtes Reagenz (Condisol[®]) bringt die Probe auf konstante Ionenstärke und einen für die Messung optimalen pH-Wert.

Der servicefreundliche Aufbau dieses industriellen Analysators garantiert eine dauernde Prozessüberwachung.

Leserdienst 49

Sartorius erweitert Halbmikrowaagen-Programm

Vor allem auf den Labor-Bereich zielt die elektronische Halbmikrowaage 2024 MP 6, die der Göttinger Hersteller jetzt als Neuentwicklung anbietet. Dabei standen exakte Reproduzierbarkeit und kurze Messzeiten – auch bei widrigen Aufstellbedingungen – im Vordergrund des Konzeptes. Das Modell 2024 MP 6 hat eine Ablesbarkeit von 10 µg, einen Gesamt-Wägebereich von 100 g und einen elektronischen Wägebereich von 30 g. Damit ist der weitaus grösste Teil aller in Frage kommenden Wägungen mit Halbmikro-Genauigkeit abgedeckt. Wird jedoch – z. B. bei Verwendung schwerer Taragefässe – ein höherer als der elektronische Wägebereich gebraucht, so steht dafür das manuelle Taraschaltwerk zur Verfügung: 30 bis 100 g.



In dem Zusammenhang betont man bei Sartorius ausdrücklich, dass die Erweiterung des Wägebereiches ohne jeden Eingriff in den Wägeraum erfolgt, so dass selbst eine vorübergehende Verfälschung der Messgenauigkeit ausgeschlossen ist. Als weitere Pluspunkte werden hervorgehoben:

1. Die Unempfindlichkeit gegen Gebäude-schwingungen und Vibrationen;
2. Die Unempfindlichkeit gegen Luftfeuchte-Schwankungen;
3. Die Tatsache, dass die neue elektronische Halbmikrowaage 2024 MP 6 unbeeindruckt von relevanten Temperaturschwankungen arbeitet.

Leserdienst 50

Gas-Chromatographen für Routine-Analysen Modell Sigma 3 B von Perkin-Elmer

Perkin-Elmer gibt Produktionskostensenkungen der Gas-Chromatographen für Routine-Analysen Modell Sigma 3 B an

seine Kunden weiter. Diese Gas-Chromatographen werden neuerdings in grossen Produktions-Einheiten in den sechs am meisten verlangten Ausführungsvarianten hergestellt.

Die verschiedenen Versionen basieren auf den bewährten Gas-Chromatographen Modell Sigma 3 B. Es sind dies: ECD-, PND-, Kapillar-, Doppel-FID-, HWD-Chromatograph und Gas-Analysator. Alle diese Gas-Chromatographen bilden ein komplettes für die betreffende Aufgabe optimiertes System mit Pneumatik, Injektor und Detektor.

Für weitere Informationen wenden Sie sich bitte an: **Leserdienst 51**

Qualität setzt sich durch!

Die neue Uvikon-Serie, die einzigen in der Schweiz entwickelten und hergestellten UV-Vis Spektrofotometer finden immer mehr Anwender. So sind doch bis Ende letzten Jahres bereits 100 Doppelstrahl-Geräte in der Schweiz installiert worden. Ein wesentlicher Punkt dieses Erfolges ist sicher die sprichwörtliche Perfektion von Schweizer Konstrukteuren und Herstellern, was sich vor allem in der Präzision und Zuverlässigkeit der Messgeräte auswirkt.

Die Uvikon-Serie umfasst fünf unterschiedliche Spektrofotometer, welche in Zusammenarbeit mit unseren Kunden entwickelt worden sind. Bei der Entwicklung dieser Geräte-Serie wurden völlig neue Wege beschritten. So ist z. B. die Signalverarbeitung nicht mehr Analog wie bei anderen Geräten, sondern ab Photomultiplier voll digitalisiert. Mehrere Mikroprozessoren, einschliesslich eines schnellen Arithmetikprozessors, kontrollieren die eingestellten Parameter und überwachen die Optik und Elektronik. Die Bedienung ist sehr einfach und erlaubt durch die 10 eingebauten Methodenspeicher eine rasche und reproduzierbare Arbeitsweise. Durch die Möglichkeit der total externen Steuerung und Kontrolle bieten sich die Uvikon-Geräte zur Datenverarbeitung auf Computern geradezu an. Praktisch alle landesüblichen Tischcomputer wie PET, Apple und PSI 80 können über eine RS 232 C Schnittstelle am Gerät angeschlossen werden. **Leserdienst 52**

Ein neues pH-Meter von ORION RESEARCH

Die Firma ORION RESEARCH AG lanciert ihr neues Labor pH/mV-Meter Modell 601-I.

Das Modell 601-I entspricht in seinen Spezifikationen und der Qualität dem bekannten Modell 601 A. Das neue pH-Meter ist jedoch eine «Sparversion»: auf das



etwas aufwendige einstellbare Schwenkgestell und den Digital-Druckerausgang wird verzichtet. Im Verkaufspreis von Fr. 1300.– ist eine Einstabmesskette eingeschlossen. Gegen einen Aufpreis von Fr. 50.– wird statt dessen die neuartige pH-Elektrode System «Ross» mitgeliefert.

Leserdienst 53

Varian kündigt einen neuen zeit-programmierbaren Wellenlängendetektor, UV-100 an

Der neue programmierbare Wellenlängendetektor Varian UV-100 automatisiert die LC-Analyse. Das Ergebnis besteht in verbessertem Durchsatz und geringeren Kosten pro Analyse.



Die kompakten Abmessungen gestatten den Einbau in das bestehende Gehäuse des LC 5000. Dies erlaubt alle UV-100 und LC-Eingaben und Kontrollfunktionen über die LC-5000-Tastatur vorzunehmen. Der integrierte Bildschirm gewährt eine jederzeitige Übersicht aller Verarbeitungsparameter. Die patentierte UV-100-Durchflussküvette bietet in Verbindung mit der speziellen Optik einen maximalen Lichtdurchlass.

Damit ermöglicht der mikroprozessorgesteuerte UV-100 Detektor eine optimale Empfindlichkeit zu erreichen und quantitative Analysen aller Komponenten durchzuführen. **Leserdienst 54**

Verfahrenstechnik

Begasungs-Steuerung als Explosions-Schutz

Verhindert das Entstehen von explosiblen Gemischen beim Arbeiten mit Lösungsmitteln in Zentrifugen, Rührwerken, Behältern, etc.

Arbeitsweise:

- Während der Spül-Phase verdrängt das Schutzgas (z.B. Stickstoff) die sauerstoffhaltige Luft durch ein Überströmventil. Die Spülzeit und damit die Spülgasmenge wird empirisch ermittelt und durch ein Zeitrelais begrenzt.
- Nach abgelaufener Spülzeit sorgt eine Dreipunkt-Regelung für einen leichten Überdruck im Behälter. Pneumatische Signale erlauben Eingriffe in den Arbeitsprozess, wie: Freigabe bzw. Blockierung von Zulauf, Heizung etc..

Leserdienst 55

Erzeugen und Reinigen von Gasen durch Druckwechseladsorption

Die neuen Druckwechsel- bzw. PSA-Anlagen-Reihen (PSA = Pressure Swing Adsorption) von Leybold-Heraeus eignen sich:

- zur hochreinen Anreicherung von Stickstoff aus der Luft (99,5 bis 99,999 %),
- zur katalytischen Nachreinigung desselben auf 99,9999 % Reinheit, ggf. anschließende, kryotechnische Verflüssigung,
- zur hochreinen Anreicherung von Sauerstoff aus der Luft (97 %) und
- zur fraktionierenden Reinigung von Wasserstoff, Helium und Biogas.

Die zugrundeliegenden Verfahren wurden teilweise in Zusammenarbeit mit der Bergbau-Forschung GmbH und der Bayer AG entwickelt. Das Verfahrensprinzip der Druckwechsel-Anlagen beruht darauf, dass bestimmte Gase an Zeolithen bzw. Molekularsiebkoxen vorzugsweise adsorbiert werden. Die Adsorption findet normalerweise bei Drücken zwischen Atmosphären-Druck und max. 15 bar statt. Die Desorption erfolgt durch Druckentlastung und Spülen mit gereinigtem Gas. Die Druckentlastung kann dabei bis in das Grobvakuum erfolgen.

Die PSA-Anlagen Bestehen aus 2, 3 oder 4 Adsorbern und einem Pufferbehälter. Ein Adsorber wird z. B. beladen, der nächste gespült, ein dritter druckentlastet und der vierte neu mit Druck beaufschlagt.

Geringe Investitions- und Betriebskosten einerseits, und kundenspezifische Dimensionierung (von 10–2000 m³n/h N₂ und 30–800 m³n/h O₂) erschliessen den PSA-Anlagen einen weiten Anwendungs-Bereich in Produktion, Forschung und Entwicklung.

Für N₂:

- Flachglas-Industrie
- Petro-Chemische Industrie
- Stahl-Industrie und Metallurgie
- Nahrungsmittel-Industrie
- Nuklear-Industrie, Erdöl- und Gas-Lagerstätten
- Schiffahrtstechnik

Für O₂:

- Stahl- und Eisen-Industrie (Erzeugung und Verarbeitung)
- NE-Industrie
- Glashütten
- Zement und Dolomitwerke
- Wasserbehandlung (Trink- und Abwasser)
- Emaillierungsbetriebe

Für H₂, He und Biogas:

- H₂-Gewinnung aus Raffineriegasen und Kohlevergasung
- HE-Gewinnung aus Erdgas und He-Reinigung (Tauchergas)
- Erdgas-Reinigung und Verflüssigung

Die in den Druckwechsel-Anlagen benötigten Vakuum-Pumpstände bestehen aus praxiserprobten Wälzkolbenpumpen. Sie werden im allgemeinen von Elektromotoren (Bauform B3) angetrieben. Anwenderspezifische Sonderausführungen der PSA-Anlagen, der Pumpstände und Antriebsmotoren sind jederzeit möglich.

Leserdienst 56

Wie ein Pharmazeutika-Hersteller Zeit, Geld und Energie durch Einsatz einer bestimmten Maschine sparen konnte

Die Firma Marion Laboratories Inc. Kansas City, USA befasst sich mit Forschung, Entwicklung und Herstellung von pharmazeutischen und Heilpflanzmitteln. Kürzlich wurde ein weiteres Forschungslabor eingerichtet, um mit ihrem ständig steigenden Umsatz auf dem stark konkurrierenden Markt für pharmazeutische Produkte Schritt halten zu können. Die Firma war immer positiv gegenüber neuen Verfahrensentwicklungen für die Herstellung ihrer Produkte eingestellt, und ebenso daran interessiert, die bestehenden Herstellungslinien zu verbessern. Diese Einstellung verhalf Marion Laboratories Inc. zu einer fundierten Führungsposition auf dem Gebiet der Pharmazeutika und Heilpflanzmittel.

Unter den vielen Produkten, welche die Firma herstellt, befindet sich eine örtlich anwendbare Salbe für Herzpatienten. Diese Salbe wird direkt auf die Haut über der Herzgegend angebracht, wodurch die Wirkstoffe langsam über längere Zeit absorbiert werden können. Dies ermöglicht



Abb. 1: Die erste Produktionsstufe für lokal anwendbare Salbe für Herzpatienten.

Mischkessel zum Aufheizen und Mischen der Rezeptur.

dem Herzpatienten, sich längere Zeit an halb-anstrengenden Aktivitäten zu beteiligen.

Die bestehende Produktionslinie konnte die Nachfrage jedoch nicht mehr bewältigen, und es war klar, dass der Flaschenhals bei der Dispersionsphase zu suchen war. Hierfür wurde eine Rollenmühle mit 3 Rollen und einem 35 PS Antrieb verwendet. Der max. Ausstoss dieser Mühle war ca. 6 kg Salbe pro Minute, was zu wenig war um die Nachfrage zu decken und zudem Zeitverzögerungen in der Produktionslinie verursachte.

Die Produktionsleute untersuchten zuerst die Möglichkeit einer grösseren Dreirollenmühle, aber das hätte noch mehr Motorleistung und somit Energieverbrauch bedeutet. Auch wurde der Einsatz einer Homogenisiermaschine in Betracht gezogen, aber die Höhe der Investitionskosten veranlasste weiter zu suchen.

Es wurde dann eine neuartige Mühle ausprobiert, welche von Urschel Laboratories Inc. entworfen und gebaut wird. Die Urschel COMITROL Modell 1700 mit einem nur 15 PS starken Motor ausgerüstet, erwies sich als mehr als genügend und die Einheit wurde gekauft.

Die Kriterien für den Kauf waren:

- Höhe der Investitionskosten – die Comitrol war billiger als andere Mühlen.
- niedrigerer Energieverbrauch – 15 PS anstatt 35 PS
- höherer Produktionsausstoss – mit der Comitrol konnten 21 kg Salbe pro Minute hergestellt werden, gegenüber nur 6 kg mit der Dreirollenmühle

- keine Produktionsverzögerung - die Produktionszeit konnte mit der Comitrol von 6 auf 2 Stunden reduziert werden.
- Stabilität der Salbe - auch nach längerer Lagerung waren überhaupt keine Veränderungen bemerkbar und Phasentrennung nicht festzustellen.
- Luftkontakt - durch Einsatz der Comitrol wurde der Luftkontakt drastisch reduziert und somit die Möglichkeit von Kontamination durch Mikroben
- Sanität - gegeben durch einfachste Reinigungsmöglichkeit
- keine Ein- oder Nachstellung durch Bedienungspersonal notwendig. Die Comitrol wird nur angelassen und ist betriebsbereit. Für die Dreirollenmühle waren mindestens 20 Minuten Anlaufzeit und ständiges Nachstellen durch die Bedienungsperson notwendig.

Die Linie der Marion Laboratories Inc. für örtlich anwendbare Salbe sieht wie folgt aus:

- Ein Hamilton Kessel mit Rührwerk steht auf Messzellen, wodurch das Gewicht direkt abgelesen und reguliert werden kann. Dadurch kann das Rezept überwacht werden.
- Es wird eine Standard-Grundsalbe vorbereitet und der Wirkstoff dann zugesetzt.
- Diese Mischung wird durch die Comitrol Mühle gepumpt und dabei dispergiert.
- Anschliessend zu Lagertanks gepumpt und von dort aus verpackt.



Abb. 2: Hier das Urschel Comitrol Modell 1700, welches mit 15 PS Motor für das Dispergieren der Salbe eine Rollenmühle mit 35 PS Antrieb ersetzte, und dabei fast den 4-fachen Ausstoss erbrachte.

Die neue Methode die Comitrol zu verwenden war sehr erfolgreich für Marion Laboratories Inc. und zudem wurden zusätzliche Vorteile festgestellt. Mit der Comitrol wurde die Salbe feiner, d.h. es war keine Körnung mehr feststellbar. Auch die Qualitätskontrolle vereinfachte sich, weil die Mühle nicht ein- oder nachgestellt werden muss und die Konsistenz deswegen immer gleich bleibt. Die Firma war so zufrieden mit der Comitrol, dass sie eine weitere Einheit kaufte um eine Kolloidmühle zu ersetzen, womit Medikamente für den oralen Gebrauch hergestellt wurden.

Die neue Produktionslinie für dieses Produkt sieht folgendermassen aus:

- In einem grossen Flüssigkeitsmischtank werden Grundmasse, Trägermasse und Wirkstoffe gemischt.
- Die Mischung lässt man aus dem Tank direkt in die Urschel Comitrol laufen, wo sie dispergiert wird und anschliessend in Lagertanks gepumpt wird.
- Die Suspension für oralen Gebrauch wird dann abgepackt und versandbereit gemacht.

Für Marion Laboratories Inc. bedeutet der Kauf einer zweiten Comitrol Mühle die gleichen Vorteile wie bei der ersten Einheit, und die Produktionszeit konnte in diesem Fall halbiert werden. In Zukunft wird Marion Laboratories Inc. nicht nur nach neuen Produkten forschen, sondern auch nach weiteren Anwendungsmöglichkeiten der Urschel Comitrol Mühle in bestehenden und für neue Produktionslinien.



Abb. 3: Dieses Bild zeigt eine Produktionsanlage für Medikamente in Suspension für den oralen Gebrauch, wobei das Rezept in einem 10000 l Tank aufgeheizt und gemischt wird und mit einem Urschel Comitrol Modell 1700 dispergiert. Gegenüber einer vorher verwendeten Kolloidmühle konnte die Produktionszeit etwa halbiert werden.

Neue Firmenschriften

Sandvik in der industriellen Verfahrenstechnik

Unter diesem Titel hat der schwedische Industriekonzern eine Broschüre über sein Wirkungsfeld in der Verfahrenstechnik veröffentlicht. Sie vermittelt unter anderem Informationen über Anlagen und Verfahren für die Chemische Industrie, die Kunststoffherstellung und -verarbeitung sowie die Papierherstellung.

Sie erhalten diese Broschüre mit:

Leserdienst 61

Verfahrenstechnik-Katalog der Valentin Utzinger AG

Einen umfangreichen Katalog in Ringbuchform hat die Valentin Utzinger AG herausgebracht. Er umfasst folgende Gebiete: Rühren, filtrieren, entstauben, sichten, mahlen, trocknen, mischen, granulieren, pelletieren, dosieren, abfüllen, entleeren und fördern. Die vielseitige Dokumentation bringt dem Verfahrenstechniker eine Fülle von Anregungen für eine rationelle Produktion.

Leserdienst 62

Sandvik nichtrostende Spezialstähle — jetzt als Lagerstandard

Diese Broschüre informiert über das Angebot von Sandvik an nichtrostenden Spezialstählen und deren physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Anfordern mit:

Leserdienst 71

Plastikmappen

zum schnellen Ein- und Ausheften der einzelnen CHIMIA/Chemie-Report-Hefte sowie zur geschlossenen Aufbewahrung ganzer Jahrgänge sind zum Preis von Fr. 13.— inkl. Porto lieferbar.

BAG Brunner Verlag AG
Stauffacherstrasse 5
Postfach, CH-8036 Zürich
Telefon (01) 242 73 30

Leserdienst 73

Chemie-Wirtschaft

«Cassella hat das Etappenziel erreicht»

Mit diesem Satz eröffnete Vorstandsmitglied *Ruppert* die Bilanzpressekonferenz des Frankfurter Unternehmens. Für die Zukunft von Cassella ist das von grosser Wichtigkeit, da die Gesellschaft in der ersten Hälfte der 80er Jahre ein ganzes Bündel von Problemen zu lösen hat, vornehmlich die Umstrukturierung der Produktpalette und die Bewältigung der enormen Umweltschutzkosten, die nach Fertigstellung der biologischen Kläranlage 1983/84 zu erwarten sind. Allein für Unterhaltung und Betrieb wird der jährliche Kostenaufwand zwischen 12 und 15 Mio. DM liegen. Die Umstrukturierung der Produktpalette ist in vollem Gange und bescherte mit Ausnahme der noch im Minus stehenden Mouson-Kosmetik Mutterhaus und Töchtern eine bemerkenswerte Umsatzsteigerung.

Die Cassella-Gruppe (AG und Beteiligten) erzielte 1981 einen Umsatz von 778 (690) Mio. DM = + 13%. Die im Bundesdurchschnitt hohe Zunahme ist je zur Hälfte auf Mengenzuwachs und Preiserhöhung zurückzuführen. Der Auslandsanteil beträgt wie im Vorjahr 41%. Cassella AG weist ein ähnlich zufriedenstellendes Ergebnis auf mit 419 (371) Mio. DM, das sind ebenfalls + 13%. Der Auslandsanteil ist mit 41% zufällig dem der Gruppe gleich. Die Investitionen nahmen von 22 auf 33 Mio. DM zu; die Abschreibungen von 30 auf 34 Mio. DM. Der Personalaufwand beanspruchte 123 (118) Mio. DM. Die Dividende für die 100 DM-Aktie blieb auch 1981 bei 9% und wird wahrscheinlich in den nächsten 3 bis 5 Jahren kaum erhöht werden, da das Ertragsplus des von den Umweltschutz-Auflagen besonders betroffenen Unternehmens auch Lohn- und Energiekosten-Steigerungen verkraften muss. Das Pharma-Geschäft mit + 10% Zuwachs entwickelte sich erfreulich auf 120 Mio. DM; das in den letzten Jahren durch die Krise in der Textilindustrie hart betroffene Farbengeschäft zeigt gewisse Erholungsansätze, jedoch keineswegs im Ertrag. Die Verwaltung hofft, in diesem Jahr «eine gute Wegstrecke auf dem langen Marsch durch die 80er Jahre zurücklegen zu können».

D. de St.

ICI noch nicht zufrieden

Die ganz grosse Erholung von Umsatz und Gewinn blieb dem britischen Weltunternehmen ICI 1981 versagt: das Inlandsgeschäft der Gruppe stieg um 610 Mio. auf 5,750 Mrd. £ (+ 12%), wovon 18 Mio. (+ 1%) auf Grossbritannien entfielen. Daran hatte das Auslandsgeschäft einen

Anteil von 592 Mio. £ und brachte 18% Zunahme. Der Anstieg des Chemieumsatzes beinhaltet eine mengenmässige Verbesserung von 2%, eine Erhöhung der Preise von 7% und eine 3%ige Anhebung des Auslandsumsatzes infolge von Devisenkursänderungen. Dem mengenmässigen Wachstum von 5% auf dem Auslandsmarkt steht ein Rückgang in Grossbritannien von 3% gegenüber. Der Erdölumsatz stieg um 256 auf 831 Mio. £ = 45%.

Die Rentabilität der einzelnen Bereiche des Unternehmens blieb weitgehend unverändert. Gewinnverbesserungen erzielten Landwirtschaft, Pharmazeutika und Industrie-Sprengstoffe, die Erdöl-Gewinne fielen infolge der neu eingeführten Mineralöl-Ergänzungsabgabe niedriger aus. Die Bereiche Petrochemikalien und Kunststoffe, Fasern und organische Chemikalien mussten, wenn auch geringer als 1980, weiter Verluste hinnehmen. Der Konzern sieht eine deutliche Verbesserung der Gewinne in Grossbritannien – als Folge des wieder rentabel gewordenen Exports – und in Nordamerika. Australien und der Ferne Osten verzeichneten im Berichtsjahr einen bescheidenen Anstieg.

D. de St.

Erfolgreiche Bayer-Töchter in USA

Die Tochtergesellschaften der Bayer AG in den USA, Mobay Chemical Corp., Pittsburgh, Miles Laboratories Inc., Elkhart, Cutter Laboratories Inc., Emeryville – die drei wichtigsten – sowie Helena Chemical Comp., Memphis, und Haarmann & Reimer Corp., Springfield (von der Rhinechem Corporation, New York, gehalten) und Agfa Gevaert Inc., Teterboro, erzielten 1981 einen konsolidierten Nettoumsatz von 3,03 (2,66) Mrd. US-Dollar. Das entspricht einer Steigerung von 14% gegenüber 1980.

Mobay erhöhte den Nettoumsatz um 19% auf 1,27 (1,07) Mrd. Dollar. Die Gewinnentwicklung wurde durch die Rezession, ein hohes Zinsniveau und Anlaufkosten neuer Produktionsanlagen beeinträchtigt, teilt das Mutterhaus mit. Um 8,2% verringerte sich der Gewinn vor Steuern von 63,2 (1980) auf 58,8 Mio. Dollar; nach Steuern stieg er um 6,7% auf 57,7 (54,1) Mio. Dollar (erhöhte Steuervorteile für Investitions- und Energieprojekte). Das dreijährige, 170 Mio. Dollar betragende Investitionsprogramm wurde im Berichtsjahr zu Ende geführt.

Miles Laboratories erreichte einen Nettoumsatz von 770 Mio. Dollar = + 12%. Die Investitionen betragen 46,6 Mio. Dollar, für Forschung und Entwicklung gab man 53 Mio. Dollar aus, 18% mehr als im Vorjahr. Der Gewinn vor Steuern betrug

5,3 (8) Mio. Dollar, ein Rückgang, der mit Währungseinflüssen auf das Auslandsgeschäft der Gesellschaft erklärt wird. Nach Steuern beziffert sich der Gewinn auf 1,5 Mio. Dollar.

Cutter Laboratories erhöhte den Nettoumsatz auf 352,8 Mio. Dollar, den Gewinn n. St. auf 4,9 Mio. Dollar. «Ganz besonders erfreut sind wir über die Verbesserung der Gewinnsituation, zumal das über das gesamte Jahr herrschende hohe Zinsniveau zu weit mehr Zinsbelastung führte als vorherzusehen war. Eine Schlüsselrolle spielte die effektive Kosten- und Ausgabenkontrolle, die fast zu einer Verdoppelung unseres Betriebsergebnisses aus dem Jahr 1980 beitrug», wurde mit einigem Stolz von der Geschäftsleitung ausgeführt. Auch hier wurde (1980) ein mehrjähriges Investitionsprogramm beendet, doch stellte sich die Einkleidungssumme 1981 immer noch auf 15,4 nach 28 Mio. Dollar.

D. de St.

«Unter dem Strich noch gut»

war die Beurteilung des Degussa-Vorstandes über das abgelaufene Geschäftsjahr 1980/81 (30. September). In der Tat konnte sich das Frankfurter Grossunternehmen nicht beklagen. Erstmals überschritt es knapp die 10 Milliarden-Grenze (Vorjahr 8,65 Mrd. DM) mit + 15,6%. Rückläufig war, der allgemeinen Tendenz folgend, das Inlandsgeschäft, das sich mit – 2,6% von 3,78 auf 3,68 Mrd. DM reduzierte. Das Auslandsgeschäft vermochte mit einem Sprung auf 6,32 (4,87) Mrd. DM auszugleichen (+ 29,7%), bei einem Anteil der ausländischen Konzerngesellschaften von 14,8%.

Die zwei wichtigsten Unternehmensbereiche Metall und Chemie verzeichneten ein recht ansehnliches Plus. Metall erwirtschaftete mit 6,923 (5,984) Mrd. DM 15,7% mehr, Chemie (einschl. Pharma) 3,078 (2,665) Mrd. DM oder + 15,5%.

Dem Ergebnis der AG erging es ähnlich wie dem Konzern (Welt). Der Umsatz erhöhte sich auf 8,5 (7,44) Mrd. DM oder um 14,3%. Das Inland zeigte ein Minus von 2,8%, wogegen das Ausland eine Zunahme von 30,6% erreichte mit einem Anteil der ausländischen Produktionsstätten von 58,5%. Der Bereich Metall wuchs um 15,7%, Chemie und Pharma um 10,6%.

Aus dem trotz Umsatzsteigerung um 5 auf 50 Mio. DM gesunkenen Jahresüberschuss wurden 5 Mio. DM der Rücklage zugeführt; die Dividende wurde mit 9 DM = 18% in Vorjahreshöhe beibehalten. Von Mut und Zuversicht sprechen die 143 auf 168 Mio. DM angehobenen Investitionen, die auch weiterhin in diesem Rahmen bleiben sollen.

D. de St.

Forschung, Wissenschaft

Das Immunsystem unter besonderer Berücksichtigung der Erkennungsstrukturen auf B- und T-Lymphozyten *

Hans Binz **, Martin Fenner und Silvio Hemmi

Institut für Immunologie und Virologie der Universität Zürich, Gloriastr. 30, CH-8028 Zürich

Abstract

The essential function of the immune system is to defend against infection. Individuals with defects in central parts of this system continuously suffer from infections and without medical care often die. The immune system consists of lymphocytes, macrophages and antibodies which are synthesized by the lymphocytes. Specific immune reactions are induced by antigens. Any substance can serve as antigen and induce immune responses in the host. Antigenic determinants are called epitopes. In case of proteins, an epitope is formed by about 10 aminoacids. Epitopes are recognized by antibodies or immunoglobulins. These are built up of 4 polypeptide chains, namely two identical heavy and two identical light chains. Within each chain one can distinguish a constant and a variable part. The variable parts of heavy and light chains form the antigenbinding site or paratope. Each paratope fits to an epitope as a key fits to its lock. As there exist millions of epitopes there must exist millions of paratopes formed by the variable regions of heavy and light chains. It is not yet fully understood how nature creates this enormous variability.

The immune response is initiated by the recognition of epitopes by receptors located on the surface of lymphocytes. Once the antigen is recognized, the lymphocytes get activated and start to produce antibodies which have the same specificity that means the same variable regions as the lymphocyte receptors. The production of specific antibodies is only one branch, namely the humoral response of the immune answer. The other branch includes the production of specific lymphocytes which represents the cellular immune response.

The lymphocytes can be divided into two major classes, namely B and T lymphocytes. Both have their stemcells in the bone marrow and B lymphocytes mature under the influence of a not yet fully characterized central lymphoid organ. In birds this organ is the Bursa of Fabricii. T lymphocytes mature in the thymus. B lymphocytes are responsible for the production of antibodies. Once activated, B cells differentiate either into plasmacells which secrete the immunoglobulins or into memory cells which wait within the body for a further contact with the same antigen against which the memory cells can very rapidly response in a so-called secondary immune response. In order to produce antibodies, B lymphocytes need the help of T lymphocytes. These T cells are called helper cells which represent one of

the three subpopulation of T cells. The other two are killer cells and suppressor cells. The killer T cells can eliminate other cells and are e. g. activated in the course of a transplant rejection and responsible for it. Suppressor cells, once activated can specifically suppress an immune response.

A central problem of modern immunology is the question how lymphocytes can recognize epitopes. B cells do that by the use of immunoglobulin receptors. At the B cell level surface receptors and the effector molecules, the antibodies, are more or less the same. The nature of the T cell receptor is not yet known. There is ample evidence that T cells use in part the same variable regions as B cells in order to create the antigenbinding regions.

Einführung

Die eigentliche Aufgabe des Immunsystems besteht darin, Individuen vor Infektionen zu schützen. Neugeborene, die an einem Defekt des Immunsystems leiden, erkranken sehr oft an Infektionskrankheiten oder sterben, wenn unbehandelt, innerhalb von Wochen oder Monaten.

Der immunologische Apparat hat sich während der Phylogenese immer weiter entwickelt. Einige Wirbellose eliminieren Infekterreger mittels Phagozytose, das heisst einige spezialisierte Zellen können die Erreger durch Auffressen und Verdauen eliminieren. Die Wirbeltiere hingegen haben die Fähigkeit, auf einen Erreger spezifisch zu reagieren. Die primitive, unspezifische Abwehrform der Phagozytose, die auch bei diesen Tieren noch vorhanden ist, wird durch spezifische, von den Erregern induzierte, Reaktionsmechanismen unterstützt und perfektioniert. Das Abwehrsystem ist während der Phylogenese spezifischer, flexibler und viel effizienter geworden. Spezifische Reaktionen, immunologisches Gedächtnis und die Erkennung von «non-self» stellen die zentralen Eigenschaften des Immunsystems dar.

Nur selten erkrankt ein Mensch zweimal an Masern. Bei der Erstinfektion induzieren die Masernviren im Träger ein immunologisches Gedächtnis und eine lebenslange Immunität. Ein Zweitkontakt mit demselben Erreger löst, dank des immunologischen Gedächtnisses, eine Sekundärreaktion aus, die sehr rasch und spezifisch die

* Korrespondenz an: Prof. Dr. H. Binz, Institut für Immunologie und Virologie, Gloriastrasse 30, CH-8028 Zürich.

** Nach einem Vortrag vor der Berner Chemischen Gesellschaft am 2. Dezember 1981. Eingang des Manuskriptes am 25. März 1982.

Erreger eliminiert, bevor Krankheitssymptome erneut auftreten können.

Vom immunologischen Standpunkt aus ist es nicht erstaunlich, dass der Patient, der Masern durchgemacht hat, ohne weiteres an Röteln erkranken kann. Die Etablierung des immunologischen Gedächtnisses gegen Masern schützt den Patienten nicht gegen andere, nicht verwandte Organismen. Er kann ohne weiteres an Röteln, Polio oder Mumps erkranken.

Das Immunsystem kann also die nicht verwandten Mikroorganismen unterscheiden. Mehr noch, es kann differenzieren, was körpereigen («self») und was körperfremd («non-self») ist. Wäre das nicht der Fall, so könnten Komponenten des eigenen Körpers eine Immunantwort auslösen. Dies würde unter Umständen zu einer fatalen Autoimmunantwort führen. In der Natur kommen tatsächlich solche Entgleisungen des Immunsystems vor, die sich in den Autoimmunkrankheiten äussern.

Burnet folgerte aus verschiedensten Experimenten, dass der Körper die Fähigkeit habe, zwischen «self» und «non-self» zu unterscheiden. Er postulierte, dass das Immunsystem während der Ontogenese lerne, zwischen «self» und «non-self» zu unterscheiden. Ein Unvermögen, immunologisch gegen körpereigene Substanzen zu reagieren, werde etabliert, so dass später normalerweise eine permanente Toleranz gegenüber «self» ausgebildet sei. Diese Spekulationen wurden voll bestätigt.

Was gehört zum Immunsystem?

Das Immunsystem besteht aus Lymphozyten, Makrophagen und Antikörpern. Die Zellen und die Antikörper patrouillieren im Wirt und erreichen die meisten Gewebe, indem sie den Blutstrom durch die Kapillarwände verlassen. Lymphgefäße sammeln die Lymphozyten und Antikörper zusammen mit anderen Zellen, Molekülen und der interstitiellen Flüssigkeit. Diese gelangen im Venenwinkel wieder in den Blutstrom, wo der Kreislauf erneut beginnt. In den lymphatischen Geweben wie Milz, Lymphknoten, Thymus, Mandeln, Wurmfortsatz und Knochenmark treten Lymphozyten und Makrophagen gehäuft auf.

Der menschliche Körper beherbergt zirka 2×10^{12} , also 2 Billionen Lymphozyten und zirka 10^{20} also 100 Trillionen Antikörpermoleküle, die von den Lymphozyten produziert und sezerniert werden. Das ganze Immunsystem wiegt zusammen ungefähr 1 kg. Sowohl die Antikörpermoleküle als auch die Lymphozyten werden dauernd aus dem Körper eliminiert und immer wieder erneuert. Sie haben bis jetzt ungefähr 4 Minuten gelesen und in dieser Zeit hat ihr Körper 40 Millionen neue Lymphozyten und 4 Billiarden neue Antikörpermoleküle produziert. Das wäre nicht einmal so erstaunlich, wenn sämtliche Zellen und Antikörpermoleküle identisch wären. Sie sind es aber nicht. Millionen verschiedener Moleküle und Zellen sind notwendig, um die Millionen von fremden Substanzen erkennen zu können, so wie Millionen verschiedener

Schlüssel notwendig sind, um in Millionen verschiedene Schlösser zu passen.

Antigene

Das Immunsystem kann, wie gesagt, fremde Substanzen erkennen und gegen diese eine Immunantwort einleiten. Moleküle, gegen die der immunologische Apparat reagiert, nennt man Antigene. Fast sämtliche bekannten Substanzen, vielleicht mit Ausnahme des Wassers, können als Antigene wirksam sein. Die besten unter ihnen sind Proteine wie Enzyme, Hormone, Membranproteine und Transportproteine. Das Immunsystem erkennt die äusseren Strukturen, die durch die Faltung der Polypeptidketten zustande kommen. Eine einzelne antigene Determinante auf einem Proteinmolekül nennt man Epitop. Ein Epitop umfasst etwa 5–10 Aminosäuren. Alfred Nisonoff konnte an verschiedenen Cytochrom-c-Molekülen zeigen, dass das Ersetzen einer einzigen Aminosäure durch eine andere zu einem völlig neuen Epitop führen kann.

Antikörper

Epitope werden von Antikörpern – auch Immunglobuline genannt – erkannt. Sie wurden vor fast 90 Jahren von Emil von Behring entdeckt. Antikörper sind Proteine, die aus mehr als 20000 Atomen bestehen. Vier Polypeptidketten, nämlich zwei identische leichte Ketten und zwei identische schwere Ketten, die untereinander durch Disulfidbrücken verbunden sind, stellen ein Antikörpermolekül dar. Eine leichte Kette besteht aus 214 Aminosäuren, eine schwere aus zirka 440 Aminosäuren. Siehe Abb. 1. Disulfidbrücken innerhalb der Ketten unterteilen diese in Domänen. Eine leichte Kette hat eine variable (VL) und eine konstante (CL) Domäne; die schwere Kette zum Beispiel vom Typ Gamma eine variable (VH) und drei konstante (CH) Domänen. Antikörper sind, mit Ausnahme der variablen Region, untereinander sehr ähnlich. Ungefähr innerhalb der ersten 110 N-terminalen Aminosäuren finden sich etwa 50 variable Aminosäure-

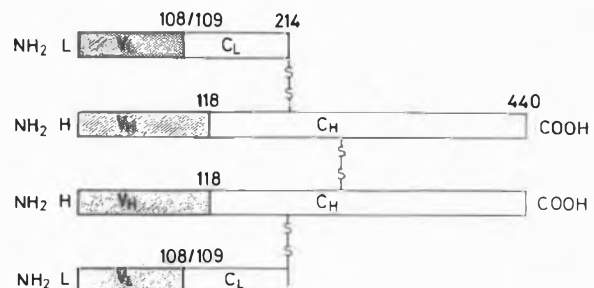


Abb. 1: Grundstruktur von Immunglobulin G. Die zwei schweren (H; γ) und die zwei leichten (L; κ oder λ)-Ketten werden durch Disulfidbrücken zusammengehalten. Die Antigenbindungsstelle (Paratop) wird durch die variablen Teile der leichten (VL)- und schweren (VH)-Ketten gebildet. Die für die Immunglobulinklasse charakteristischen Eigenschaften liegen im konstanten Teil (CH) der schweren Kette.

positionen. Diese variable Region ist dreidimensional komplementär zum Epitop gefaltet. Die Antigenbindungsstelle des Antikörpers, auch Paratop genannt, hat ein mehr oder weniger konkaves Relief, das nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip genau zum konvexen Epitop passt. Die Bindung zwischen Epitop und Paratop beruht auf intermolekularen Kräften wie auf elektrostatischen Anziehungskräften, Van-der-Waals-Kräften, Wasserstoffbrücken und hydrophoben Wechselwirkungen. Je besser Paratop und Epitop aufeinander passen, desto besser kommen die verschiedenen Kräfte zur Geltung. Die Bindung ist reversibel, da keine kovalenten Bindungen zwischen Paratop und Epitop vorhanden sind. Wenn Antigen und Antikörper nur schlecht aufeinander passen, so ist die Bindung schwach. Der Komplex kann sehr leicht dissoziieren. Die Bindungsstärke zwischen Antigen und Antikörper wird durch die Affinitätskonstante definiert. Ob sich ein Antikörpermolekül an ein Epitop binden kann oder nicht, hängt von der Aminosäuresequenz im variablen Teil ab. Würden innerhalb der 50 variablen Aminosäuren der schweren und leichten Ketten zwei Aminosäuren unabhängig und zufällig ausgetauscht, ergäben sich 2^{100} potentiell verschiedene Antikörpermoleküle. Wie diese ausserordentliche Vielfalt innerhalb des variablen Teils der Immunoglobuline zustande kommt, wird weiter unten besprochen.

Wir unterscheiden 5 Klassen von Immunoglobulinen, in denen noch Subklassen verborgen sind, nämlich IgG, IgM, IgA, IgD und IgE. Die Unterschiede liegen in der Aminosäuresequenz des konstanten Teils der schweren Polypeptidketten. Die leichten Ketten der Immunoglobuline sind entweder vom Typ Kappa oder vom Typ Lambda. Die schon erwähnten vier Polypeptidketten dienen dem Aufbau der Grundstruktur der 5 Immunoglobulinklassen. Beim IgM und IgA fügen sich mehrere solcher Grundeinheiten zu Polymeren zusammen. Beim IgM sind 20 Polypeptidketten zu einem einzigen Molekül vereint. 1972 erhielten R. Porter und G. M. Edelman den Nobelpreis als Anerkennung für die Strukturaufklärung der Immunoglobuline.

Lymphozyten

Vor rund 25 Jahren entdeckten *J. Gowans* und *D. McGregor*, dass Lymphozyten zum Immunsystem gehören. Die Lymphozyten sezernieren Antikörpermoleküle. Allerdings ist nur ein kleiner Teil – nämlich etwa 2% – der Lymphozyten direkt an der Antikörpersynthese beteiligt. Unter dem Lichtmikroskop identisch aussehende Lymphozyten können immunologisch in verschiedene Subpopulationen eingeteilt werden. Wir unterscheiden zunächst zwei grosse Gruppen, nämlich B- und T-Lymphozyten. Sie sind ungefähr in gleichen Anteilen vertreten. Die beiden Zelltypen lassen sich mit einfachsten immunologischen Methoden voneinander unterscheiden und trennen. B-Lymphozyten tragen auf ihrer Oberfläche spezie-spezifisches Immunoglobulin, das mittels Fluoreszenztechnik sehr leicht nachgewiesen werden

kann. T-Lymphozyten exprimieren keine Immunoglobuline sondern andere Antigene auf ihrer Oberfläche. Zum Beispiel besitzen T-Lymphozyten der Maus ein Antigen, das Theta-Antigen, welches nur auf dieser Lymphozytengruppe zu finden ist. Auch hier ist es möglich, mittels Antikörpern und Fluoreszenztechnik dieses Antigen für das Auge sichtbar zu machen. Menschliche T-Lymphozyten haben die Eigenschaft, mit Schaferythrozyten spontan Rosetten zu bilden.

Sowohl B- als auch T-Lymphozyten haben ihre Stammzellen im Knochenmark und differenzieren sich unabhängig voneinander. Immunokompetente B-Lymphozyten, das heisst B-Zellen, die mit einem Antigen reagieren können, differenzieren sich aus Stammzellen im Knochenmark. Für diesen Differenzierungsprozess sind bei den Säugern wahrscheinlich mehrere Organe notwendig, die bis heute nicht genau bekannt sind. Bei den Vögeln ist die Bursa Fabricii, differenziert aus einer dorsalen Ausstülpung des Enddarmes, das zentrale Organ für die B-Zelldifferenzierung.

Sind die immunokompetenten B-Lymphozyten mit dem entsprechenden Antigen in Kontakt getreten, so haben sie damit das Signal erhalten, sich zu teilen und zu Plasmazellen zu differenzieren. Reife Plasmazellen produzieren pro Sekunde ungefähr 2000 spezifische identische Antikörpermoleküle. Unter günstigen Bedingungen entstehen *in vitro* aus einer einzigen B-Zelle zwischen 10 und 500 antikörpersezernierende Zellen. *In vivo* sind die Verhältnisse wahrscheinlich sehr ähnlich. Eine solche Gruppe von Zellen bezeichnet man als Klon. B-Zellklone produzieren Antikörper von identischer Struktur und Spezifität, sogenannte monoklonale Antikörper. Heute kann man solche Antikörper relativ einfach durch Zellhybridisierung gewinnen. Dabei werden Myelomzellen (Tumorzelle von der B-Lymphozyten Reihe) und antigen-spezifische B-Lymphozyten fusioniert. Die Hybride teilen sich beliebig oft und synthetisieren monoklonale Antikörper von identischer Struktur, Spezifität und Affinität.

Ein Antigen aktiviert jeweils verschiedene B-Lymphozyten, die das Antigen mehr oder weniger gut erkennen können. Dementsprechend ist die Immunantwort gegen ein Antigen normalerweise polyklonal. So werden Antikörpermoleküle produziert, die im variablen Teil ziemlich verschieden sind und doch mehr oder weniger gut zum Epitop passen. Mit Hilfe der isoelektrischen Fokussierung lassen sich die verschiedenen Immunoglobuline direkt sichtbar machen. Nicht alle B-Lymphozyten, die durch Antigenkontakt stimuliert werden, differenzieren sich zu Plasmazellen. Einige ziehen sich als Gedächtniszellen zurück und warten, bis das entsprechende Antigen wieder auftaucht, gegen das sie in einer sekundären Immunantwort rascher und heftiger reagieren können. Wie schon erwähnt, wird uns das immunologische Gedächtnis am eindrücklichsten anhand der Kinderkrankheiten demonstriert.

Subpopulationen von T-Lymphozyten

T-Lymphozyten haben wie die B-Lymphozyten ihre Stammzellen im Knochenmark. Während der Ort der Ontogenese für die B-Lymphozyten unsicher ist, weiss man, dass die T-Lymphozyten im Thymus «zur Schule» gehen. Der Thymus ist ein zentrales lymphatisches Organ, das hinter dem Brustbein liegt. Die Präthymozyten wandern in den Thymus ein und reifen unter hormonellem Einfluss zu immunokompetenten T-Lymphozyten. Sie haben nun gelernt, Antigene zu erkennen. Als reife T-Lymphozyten verlassen sie den Thymus wieder, um sich in peripheren lymphatischen Organen, wie z. B. Milz oder Lymphknoten, niederzulassen oder um im Blut und Lymphstrom zu zirkulieren.

Die immunokompetenten T-Lymphozyten können wir in mindestens drei Subpopulationen einteilen. Ihre Charakterisierung ist E. Boyse, H. Cantor und R. Gershon gelungen. Ihrer Funktion gemäss heissen diese verschiedenen T-Lymphozyten Helferzellen, Killerzellen und Suppressorzellen. (Siehe Abb. 2.) Lichtmikroskopisch und elektronenmikroskopisch sind die drei Subpopulationen nicht voneinander unterscheidbar. Immunologisch lassen sie sich aber klar trennen. Einerseits besitzen die Subpopulationen verschiedene Oberflächenantigene; es sind die sogenannten T-Lymphozyten spezifischen Antigene Lyt und die Ia-Antigene. Letztere stehen unter der Kontrolle der Gene des Haupthistokompatibilitätskomplexes. Mit Hilfe von Antikörpern gegen diese verschiedenen Antigene ist es möglich, die Subpopulationen von T-Lymphozyten genau zu unterscheiden und zu reinigen. Andererseits besitzen die einzelnen Zelltypen verschiedene funktionelle Eigenschaften.

Helferzellen helfen den B-Lymphozyten mittels antigen-spezifischer Reaktionen, Antikörper gegen ein Antigen zu produzieren. Die Zusammenarbeit von Helfer-T-Zellen und B-Lymphozyten fassen wir unter dem Begriff der T-B-Zellkollaboration zusammen. Die Helferzellen – auch sie müssen Antigen erkennen – wirken nur als Handlanger. Die Spezifität der Antikörper wird durch die B-Zellen bestimmt. Die B-Zellen brauchen die Hilfe der Helferzellen für fast sämtliche Antigene. Die Proteine beispielsweise fallen unter diese Antigenklasse. Es gibt aber einige Substanzen, gegen die das Immunsystem ohne die Hilfe der Helferzellen Antikörper produzieren kann. Zu diesen Substanzen gehören zum Beispiel Lipopolysaccharide von gram-negativen Bakterien. Solche Antigene nennt man thymusunabhängige Antigene.

In nackten Mäusen induzieren thymusabhängige Antigene keine Immunantwort. Die nackten Mäuse haben einerseits keine Haare und werden andererseits ohne Thymus geboren. Sie können daher nur gegen thymusunabhängige Antigene reagieren.

Das Immunsystem reagiert gegen thymusunabhängige Antigene nur mit einer Immunoglobulinklasse, nämlich IgM. Selbst in der immunologischen Gedächtnisreaktion oder der sogenannten Sekundärantwort können durch diese Antigene nur IgM induziert werden. In der Reak-

tion auf thymusabhängige Antigene dagegen findet im Verlaufe der Primärantwort und vor allem in der Sekundärantwort immer ein Wechsel von IgM zu IgG statt. T-Helferzellen können auch anderen T-Zellen helfen, sich in spezifische Killerzellen zu differenzieren. Diese Zusammenarbeit nennt man T-T-Zellkollaboration. (Siehe Abb. 2.)

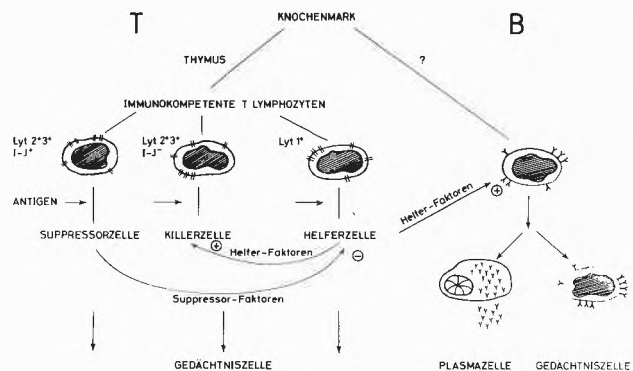


Abb. 2: B- und T-Lymphozyten differenzieren sich aus Stammzellen im Knochenmark. Das zentrale Organ für die B-Zelldifferenzierung ist nicht bekannt (?). T-Lymphozyten reifen im Thymus zu immunokompetenten T-Lymphozyten. Die Lymphozyten reagieren auf einen antigenen Reiz mit Proliferation und Differenzierung. Für weitere Einzelheiten siehe Text.

T-Helferzellen transformieren sich nach Antigenkontakt zu Blasten und geben während der Proliferation lösliche Faktoren, sogenannte Helferfaktoren ab. Diese können einerseits wieder T-Helferzellen rekrutieren und andererseits antigen-spezifische B-Lymphozyten zur Proliferation und zum Ausüben ihrer Funktion aktivieren. Nachdem die Helferzellen ihre Funktion ausgeübt haben, verwandeln sie sich wieder in kleine Lymphozyten und warten als sogenannte Gedächtniszellen auf einen nächsten Antigenkontakt.

Killerzellen haben die Fähigkeit, andere Zellen zu eliminieren. Sie brauchen für ihre Differenzierung die Kollaboration der Helferzellen. Die Killerzellen sind dafür verantwortlich, dass ein allogenes Transplantat (Transplantat zwischen zwei verschiedenen Individuen der gleichen Spezies) von einem immunokompetenten Empfänger abgestossen wird. Nachdem die Killerzellen durch das Transplantat angelockt wurden, infiltrieren sie das fremde Gewebe und üben dort ihr zerstörerisches Werk aus. Sie wandern von einer Zielzelle zur anderen und geben den Opfern den Todeskuss. Diese sterben dann innert weniger Minuten ab. Der Mechanismus der Zellelimination durch Killerzellen ist nicht genau bekannt. Killerzellen üben ihre Funktion offenbar durch Zellkontakt aus. Sie geben jedenfalls keine löslichen Faktoren ab, die, ähnlich den Helferfaktoren, die Funktion der Zellen übernehmen könnten. In der Primärantwort teilen sich die Killerzellen zuerst und differenzieren sich zu Blasten, um als solche ihre Opfer zu töten. In der Sekundärantwort ist diese Zellteilung nicht nötig. Die

kleinen Gedächtniszellen haben also ihre lytische Kapazität nicht verloren. Die Aktivität der Killer-T-Zellen lässt sich *in vitro* sehr leicht im ^{51}Cr -Freisetzungstest nachweisen.

Suppressorzellen können eine Immunantwort spezifisch unterdrücken. Unter ihrem Einfluss wird das Immunsystem nicht im üblichen Sinne aktiviert. Die Bildung von Antikörpern und antigen-spezifischen T-Lymphozyten wird unterdrückt. Die Suppressorzellen üben ihre Funktion durch antigen-spezifische Faktoren aus, die die Funktion der Suppressorzellen übernehmen können. Die Helferzellen werden durch die Suppressorfaktoren selektiv und irreversibel inaktiviert. Dadurch verlieren sie die Fähigkeit, den entsprechenden T- und B-Lymphozyten zu helfen. Suppressorzellen werden normalerweise durch grosse Antigendosen induziert. Sie sind langlebig und können noch Monate nach der Induktion nachgewiesen werden.

Antigenerkennung

Am Anfang der Immunantwort, die in den allermeisten Fällen hochspezifisch ist, erfolgt die Erkennung der antigenen Determinanten durch die Lymphozyten. Das eingedrungene Antigen wird von Makrophagen aufgenommen und verarbeitet und den Lymphozyten zur Erkennung präsentiert. Die eigentliche Erkennung der Epitope wird durch antigen-spezifische Rezeptoren vermittelt. Diese sitzen auf der Oberfläche von Lymphozyten und sind in der Membran verankert. Die Spezifität der zellständigen B-Lymphozytenrezeptoren ist identisch mit derjenigen der entsprechenden, zirkulierenden Antikörpermoleküle. Für jedes erdenkliche Antigen sind im menschlichen Körper bereits Lymphozyten vorhanden. Sie tragen Rezeptoren, welche zu Antigenen passen und den Lymphozyten die Information zur Zellteilung und Differenzierung weiterleiten können. Da es Millionen verschiedener Antigene gibt, muss es entsprechend Millionen verschiedener Lymphozyten geben. Viele von ihnen werden ihr passendes Antigen nie sehen und somit nie aktiviert werden.

Wie kommt diese aussergewöhnliche Vielfalt zustande? Man weiss es nicht genau. Sie ist entweder im Genom verankert (Germ-line Theorie) oder entsteht durch somatische Mutationen* (Somatic Theorie). Es ist aber während den letzten Jahren immerhin gelungen, Einblick in die Anordnung der Immunoglobulingene zu erhalten.

Organisation der Immunoglobulingene

Genetische Studien und Sequenzanalysen der Immunglobuline haben bewiesen, dass 3 Genfamilien für den Aufbau der Immunoglobulinmoleküle verantwortlich sind, nämlich zwei Familien für die leichten Ketten

(L = Lambda und K = Kappa) und eine für die schwere Kette (H). Bei der Maus liegt die K-Genfamilie auf dem Chromosom 6, die H-Genfamilie auf dem Chromosom 12 und die L-Genfamilie auf Chromosom 16.

Mittels molekularbiologischer Methoden ist es gelungen, die genetische Feinstruktur der drei Genfamilien bei der Maus zu analysieren. Konstante (C-) und variable (V-) Region codierende Gene (C- und V-Gene) sind in allen drei Genfamilien voneinander getrennt. Die Gene für die konstanten Teile der schweren Ketten sind in der Reihenfolge C_{μ} , C_{δ} , $C_{\gamma 3}$, $C_{\gamma 1}$, $C_{\gamma 2b}$, $C_{\gamma 2a}$, C_{ϵ} und C_{α} aufgeführt. Die Distanzen zwischen diesen Genen und die dazwischen liegenden Strukturen sind sehr genau untersucht worden. Die Anzahl der V-Gene konnte bis heute nur approximativ bestimmt werden; für die K- und H-Familie beträgt sie mehrere hundert, für die L-Familie nur zwei. Bei der Maus fand man drei konstante L-Regionen, aber vier CL-Gene. Eines dieser Gene ist ein sogenanntes Pseudogen, das nicht exprimiert wird.

Bei den Kappa-Ketten ist nur eine Sequenz der konstanten Region bekannt, und man hat nur ein CK-Gen gefunden.

Einige Überraschung hat der Befund ausgelöst, dass nur die 97 N-terminalen Aminosäuren der VL-Region auf den V-Genen der L-Familie codiert werden, die restlichen 13 werden von einem zusätzlichen J (= joining)-Gen codiert, das in der Genfamilie zwischen den V- und C-Genen liegt. (Siehe Abb. 3.) Während der Lymphozytenreifung wird ein VL-Gen mit dem JL-Gen unter Deletion der dazwischenliegenden DNA durch somatisches Rearrangement in Kontakt gebracht. Der Abstand zwischen JL- und CL-Gen bleibt aber bis zur reifen Plasmazelle intakt. Transkribiert wird somit die ganze DNA-Sequenz VL/JL-----CL und erst danach durch RNA-Spaltung der eigentliche Messenger für die L-Kette gebildet. Im Falle der K-Kette sind die Verhältnisse insofern komplizierter, als nicht nur ein, sondern fünf J-Gene existieren, wovon eines ein Pseudogen ist. Um eine komplette VK-Region zu codieren, braucht es jeweils ein V-Gen und ein J-Gen. Dies erhöht die Anzahl der codierbaren VK-Regionen um den Faktor vier.

In der H-Familie hat man vier J-Gene gefunden. Zwischen V- und J-Genen konnten noch zusätzlich unabhängige D (= diversity)-Gene ausgemacht werden, die ähnlich wie die J-Gene bei den leichten Ketten durch einen somatischen Rearrangierungsschritt mit Deletion der dazwischenliegenden DNA während der Lymphozytenreifung zwischen V- und J-Genen gelangen. Die variable Region der H-Kette wird somit von einem V-Gen, einem D-Gen und einem J-Gen codiert, die alle durch ein DNA-Rearrangement in engen Kontakt miteinander gebracht werden. Auf diese Weise erhöht sich die Anzahl der codierbaren variablen Regionen der H-Kette noch ein weiteres Mal. Eine zusätzliche Vergrösserung der Variabilität wird sowohl durch ungenaues V-J- und V-D-J-Rearrangement als auch durch Basensubstitutionen oder Verluste eines oder mehrerer Anfangscodons der J-

* Jede Art von Genomänderung ausserhalb von Zellen der Keimbahn.

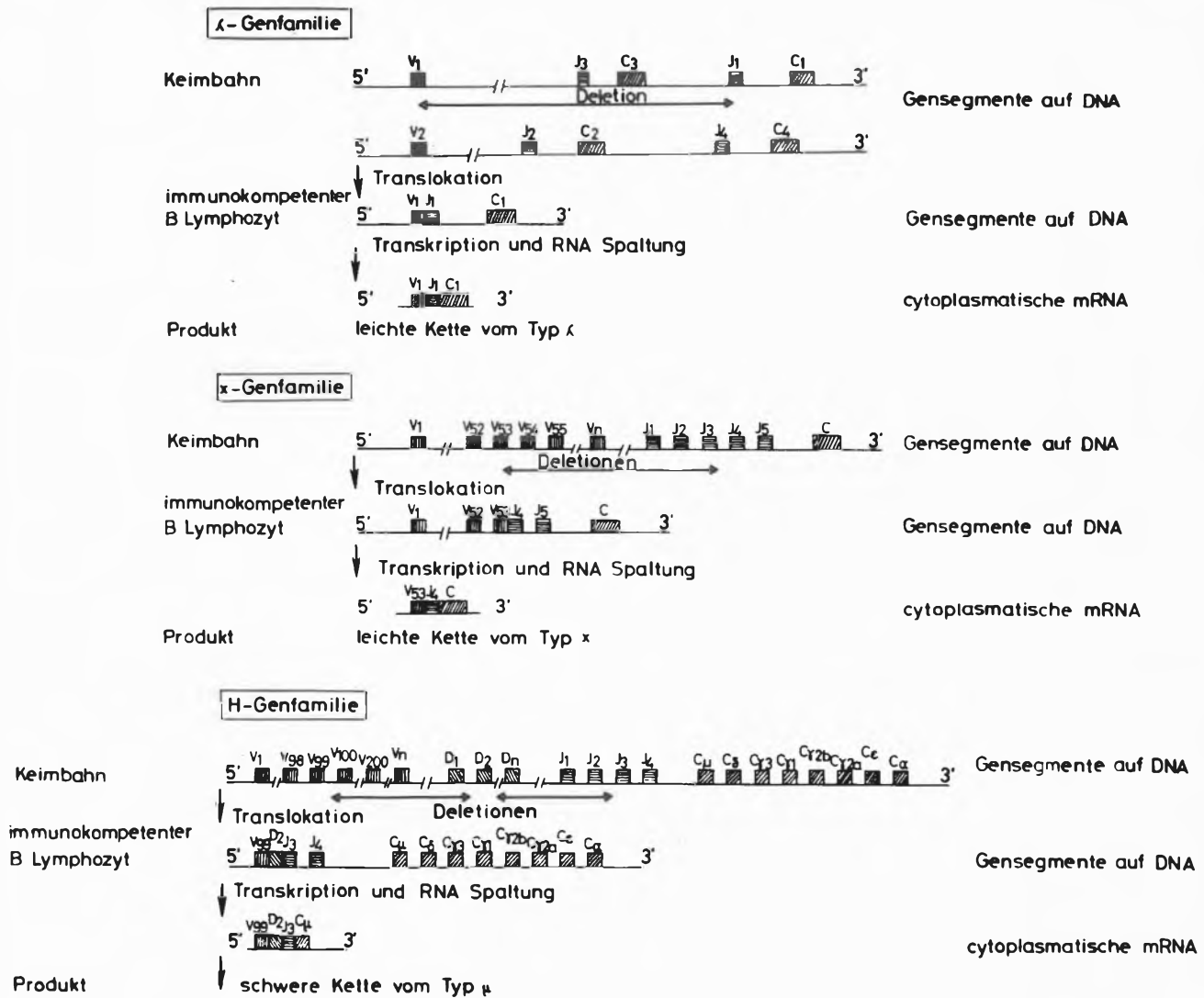


Abb. 3: Anordnung der L-, K- und H-Genfamilien in einer Keimbahnzelle und in einem die entsprechende Kette produzierenden Lymphozyten. Die beim V-J- und V-D-J-Rearrangement verlorenen DNA-Abschnitte sind gekennzeichnet (Deletion). Der Abstand zwischen den zwei L-Subfamilien (V1 und V2) auf Chromosom 16 ist nicht genau bekannt. Eine Kombination von VL1 mit CL2 ist bisher nicht beobachtet worden. Umgekehrt kommt offenbar auch kein Rearrangement zwischen VL2 und CL1 und CL3 vor. Das häufigste (80%) aller Rearrangements in der Lambda-Genfamilie tritt zwischen VL1 und CL1 auf. Insgesamt sind bei der Maus allerdings nur 5% aller leichten Immunoglobulinketten Lambda-Ketten. Die Figuren verdeutlichen, dass bei den Deletionen im Zuge des V-J- bzw. V-D-J-Rearrangements nur diejenigen V-Gene verlorengehen, die sich 3' vom exprimierten V-Gen befinden. Ebenso gehen nur diejenigen J-Gene verloren, die sich 5' des exprimierten Gens befinden. 3' von C_μ in der H-Genfamilie werden die Gene für den konstanten Anteil der T-Zellrezeptoren vermutet.

Gene erreicht. Diese Mechanismen genügen insgesamt aber immer noch nicht, um die beobachtete immense Variabilität der Immunoglobuline zu erklären, so dass das Zustandekommen somatischer Mutationen gefordert werden muss.

Antigen-spezifische Rezeptoren auf B-Lymphozyten

B-Lymphozyten haben im Gegensatz zu den T-Lymphozyten eine hohe Konzentration von Immunoglobulinen auf ihrer Oberfläche. Diese Immunoglobuline werden von den B-Zellen synthetisiert und dienen als antigen-erkennende Rezeptoren. Die Rezeptorimmunoglobuline

sind primär von der Klasse IgM, das in monomerer Form vorliegt. Nach Antigenkontakt wird bei der T-zellabhängigen Immunantwort das IgM der B-Zellen durch IgG abgelöst. In der Frühphase der Immunantwort kann es daher vorkommen, dass sowohl IgM als auch IgG auf ein- und derselben B-Zelle auftreten. Ein grosser Prozentsatz der peripheren B-Lymphozyten besitzt gleichzeitig monomeres IgM und IgD. In der Ontogenese erscheint IgD nach IgM. Die Rolle des IgD ist bis heute nicht genau bekannt. Man weiss, dass Mäuse, die keine IgD-tragenden B-Lymphozyten besitzen, normale Immunantworten gegen verschiedene Antigene machen

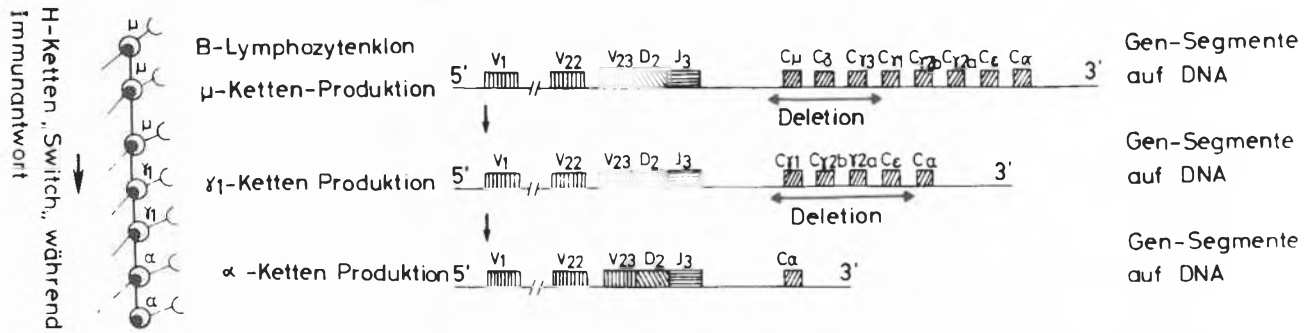


Abb. 4: Anordnung der H-Genfamilie in einem Lymphozytenklon, welcher im Laufe der Zeit von der Produktion von μ -Ketten auf γ_1 -Ketten und dann auf die Produktion von α -Ketten umschaltet. Im μ -Ketten produzierenden Lymphozyten hat das V-D-J-Rearrangement schon stattgefunden. Der skizzierte Lymphozyt hat also die Information von V24 bis vor D2 und die Information von nach D2 bis J2 bereits verloren. Im Verlaufe der Zeit verliert der Lymphozyt durch weitere Deletionen auch noch zuerst C_{μ} bis C_{γ_3} und danach C_{γ_1} bis C_{ϵ} . Die verlorenen DNA-Abschnitte sind gekennzeichnet (Deletion). 5' und 3' der C-Gene der H-Genfamilie befinden sich auf der DNA bestimmte Sequenzen, die die Klassenumschaltung durch Deletion der dazwischenliegenden DNA ermöglichen.

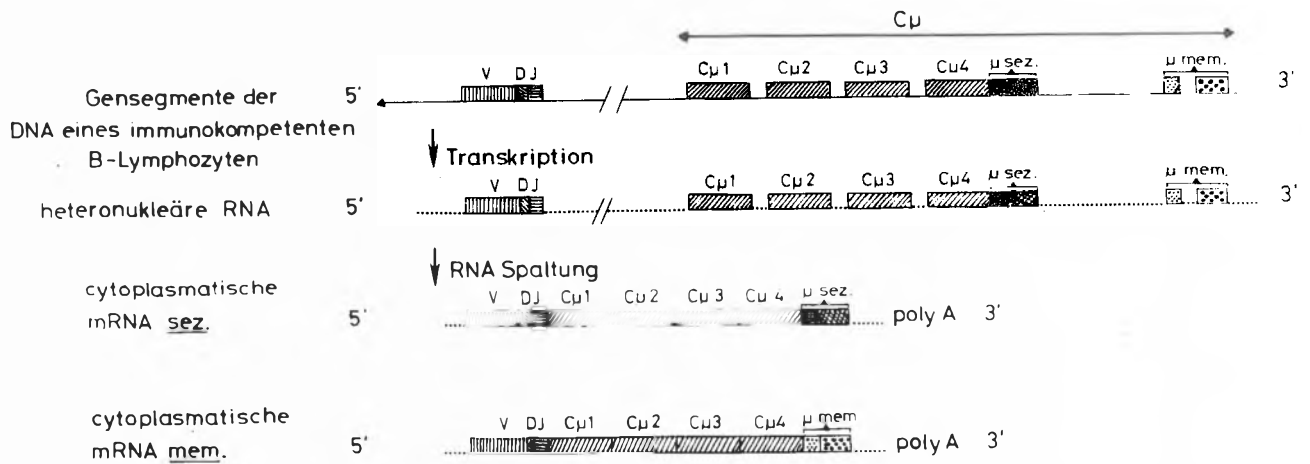


Abb. 5: Genomabschnitt eines IgM tragenden Lymphozyten. Auf der linken Seite ist der rearrangierte, die V-Region codierende V-D-J-Abschnitt zu sehen und in der Mitte die in die entsprechenden Domänen der μ -Kette unterteilte DNA des C_{μ} -Gens; direkt an die vierte Domäne anschliessend folgen die Codons für den C-terminalen Abschnitt der sezernierten μ -Kette (▨) und unmittelbar darauf eine bestimmte, aber nicht strukturgebende Sequenz (▩). In einem Abstand folgen die Codons für das C-terminale Ende des IgM-Rezeptormoleküls (▧) und der entsprechenden nicht strukturgebenden Sequenz (▦). Vom ganzen μ -Kettengen (das heisst, vom Initiationscodon vor dem V-Gen, bis zum Stopcodon nach dem μ -mem-Gen) wird eine Vorläufer-RNA (= heteronukleäre RNA, hnRNA) abgelesen, welche durch Modifizierungen in die cytoplasmatische mRNA sowohl für die sezernierte μ -Kette (mRNA sez.) als auch für die membranständige (= Rezeptor-) μ -Kette (mRNA mem.) gebracht werden kann.

können. Die variablen Teile der μ -Ketten und der delta-Ketten des IgM respektive des IgD auf ein- und derselben Zelle sind identisch.

Wie schon oben erwähnt, schalten die Lymphozyten während der Immunantwort gegen ein thymusabhängiges Antigen, bei gleichbleibender Antigen-spezifität, auf andere Immunoglobulinklassen um. Man konnte zeigen, dass im entsprechenden Genomstück des Lymphozyten das nächst dem rearrangierten VDJ-Genstück liegende CH-Gen transkribiert wird. Schaltet also beispielsweise ein Lymphozyt von der Expression von C_{μ} auf C_{γ_1} um, so verliert er die dazwischenliegende Information von C_{μ} , C_{δ} und C_{γ_3} . Ein Umschalten auf C_{α} zum Beispiel wird durch eine weitere DNA-Deletion erreicht. (Siehe Abb. 4.) B-Lymphozyten erkennen also antigene Determinanten

mittels klassischer Immunoglobuline. Zellständige Erkennungsstrukturen und das Produkt der Effektorzellen, die Antikörper, sind im B-Zellsystem mehr oder weniger identisch. Die membranständigen Rezeptoren unterscheiden sich von den sezernierten Immunoglobulinen nur am C-terminalen Ende der H-Kette, was durch die unterschiedliche Spaltung der transkribierten RNA zustande kommt. (Siehe Abb. 5.)

Antigen-spezifische Rezeptoren auf T-Lymphozyten

Wie erkennen nun die T-Lymphozyten Epitope? Nachdem man die B-Zellrezeptoren definiert hatte, war es vor rund 10 Jahren naheliegend anzunehmen, dass auch die T-Lymphozyten klassische Immunoglobuline als antigen-spezifische Rezeptoren verwenden. Man hat nach

diesen Immunoglobulinen gesucht und sie zunächst auch gefunden. Somit schien auch das Problem dieses Rezeptors gelöst. Nach und nach merkte man aber, dass man mit der Interpretation der erhaltenen Daten voreilig gewesen war und dass die T-Lymphozyten kein eigenes Immunoglobulin synthetisieren. Kleinere Mengen von Immunoglobulinen können auf der Oberfläche von T-Lymphozyten vorkommen. Diese sind aber mittels Fc-Rezeptoren passiv adsorbiert worden und stellen somit kein Produkt der T-Zellen dar. Die Struktur, mit der die T-Zellen Antigene erkennen, ist bis heute nicht genau bekannt. Sämtlichen konventionellen Untersuchungsmethoden konnte der Rezeptor widerstehen. Man spricht daher vom «elusive T-cell receptor».

Das Geheimnis des antigen-spezifischen T-Zellrezeptors konnte während der letzten Jahre aber ein wenig gelüftet werden. T- und B-Lymphozyten können die gleichen antigenen Determinanten erkennen. Die Spezifität eines Rezeptors wird durch die Aminosäuresequenz im variablen Teil des Rezeptors bestimmt. Es ist daher logisch anzunehmen, dass T- und B-Zellen, die die Information besitzen, gegen die gleichen Antigene zu reagieren, die

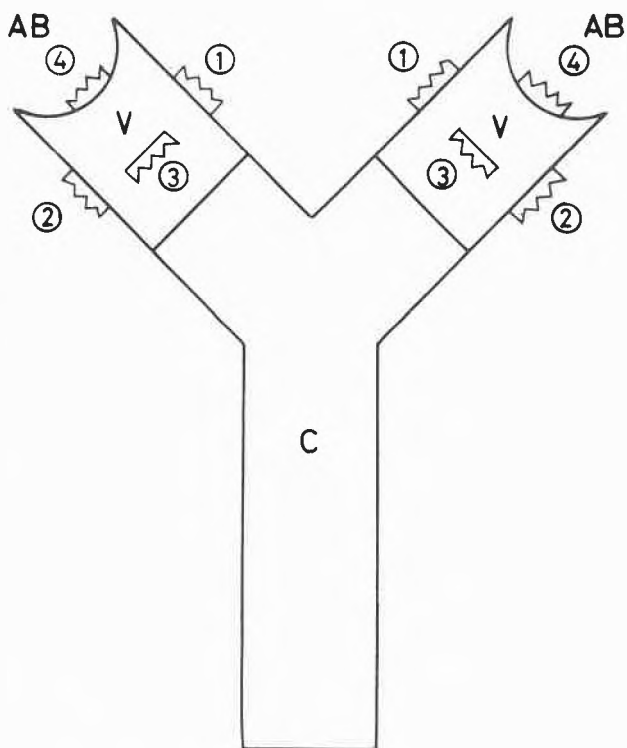


Abb. 6: Die Figur zeigt ein Immunoglobulin, das aus der konstanten (C)- und der variablen (V)-Region besteht. Die Antigenbindungsstelle (AB) wird vom variablen Teil der schweren und der leichten Kette gebildet. Die variable Region kann als Antigen verwendet werden. Diese Determinanten nennt man Idiotypen. Sie liegen entweder im variablen Teil der schweren Kette (1), im variablen Teil der leichten Kette (2) oder werden durch beide Teile gebildet (3). Idiotypische Determinanten liegen oft in der Nähe der Antigenbindungsstelle (AB) und können somit die Bindung des Antikörpers an das Antigen hemmen (4).

gleichen oder wenigstens teilweise identischen variablen Regionen tragen. Um diese Annahme zu verifizieren, ging man von der Voraussetzung aus, dass die antigen-erkennenden Strukturen selber als Antigen wirksam sein können.

Es ist seit 1963 bekannt, dass der variable Teil eines Immunoglobulins als Antigen verwendet werden kann. (Siehe Abb. 6.) Man nennt solche antigenen Determinanten Idiotypen. Sie wurden von Oudin am Institut Pasteur entdeckt. Idiotypen liegen entweder im variablen Teil der schweren oder leichten Kette oder kommen durch eine Kombination der beiden variablen Teile der schweren und leichten Kette zustande. Oft sind sie auch mit der Antigenbindungsstelle der Antikörper vergesellschaftet. Antikörper, die gegen die Idiotypen gerichtet sind, nennt man Anti-Idiotypen. Mit Hilfe von solchen anti-idiotypischen Antikörpern ist es in den letzten Jahren gelungen, T-Zellrezeptoren wenigstens teilweise biochemisch und serologisch zu charakterisieren. Es konnte gezeigt werden, dass B- und T-Lymphozyten, die gegen die gleichen Antigene reagieren, identische oder sehr ähnliche Idiotypen tragen. Mit anderen Worten müssen die T- und B-Lymphozyten in ihren variablen Teilen die gleiche oder eine sehr ähnliche Aminosäuresequenz aufweisen. Wenn wir mit diesen Überlegungen noch einen Schritt weiter gehen, müssen wir annehmen, dass die variablen Teile beider Zelltypen unter der Kontrolle der gleichen Gene stehen. Dies konnte bis zu einem gewissen Grade in verschiedenen Systemen gezeigt werden. Man fand, dass T-Zellidiotypen durch Gene kodiert werden, die mit denjenigen Genen, die die konstante Region von schweren Immunoglobulinketten bestimmen, gekoppelt sind. Dies bedeutet, dass T-Zellen für den Aufbau ihrer idiotypischen Determinanten nur eine Kette verwenden. In der Tat konnten keine leichten Ketten vom Typ Kappa oder Lambda mit irgendeiner Methode auf T-Zellen nachgewiesen werden. Schwere Ketten wurden aber von verschiedenen T-Zelltypen extrahiert. Diese schweren Ketten bestehen aus einem variablen und einem konstanten Teil. Im variablen Teil liegen die idiotypischen Determinanten. Man hat versucht, den konstanten Teil dieser schweren Kette, die heute allgemein als Tau-Kette bezeichnet wird, zu charakterisieren. Auch hier ist man von der Annahme ausgegangen, dass dieser konstante Teil (oder ein Teil davon) selbst antigen-wirksam sein kann. Bei diesen Untersuchungen hat man gesehen, dass die T-Zellrezeptoren in ihrem konstanten Teil keine antigenen Determinanten tragen, die auf den bisher bekannten Immunoglobulinen vorkommen. Sie sind also keine IgM, IgG, IgA, IgD oder IgE. Der konstante Teil des T-Zellrezeptors muss also ein von den bisher bekannten Immunoglobulinen verschiedenes Produkt darstellen. Wahrscheinlich handelt es sich um eine noch nicht bekannte Immunoglobulinklasse.

Fassen wir das Gesagte kurz zusammen: T-Zellen scheinen als Erkennungsstruktur nur schwere Ketten zu verwenden, welche in ihrem variablen Teil idiotypische

Tabelle 1: T-Zellrezeptoren und T-Zellfaktoren

Autoren	Funktion der Moleküle	Spezifität	Molekulargewicht	Vorhandensein von Idiotypen (V _h)	Vorhandensein von H-2-Determinanten	Plasmin Spaltbarkeit
<i>Binz, H.</i>	T-Zellrezeptor	anti-Ratten-MHC	150 K, 70 K	+	-	+
<i>Rubin, B.</i>	T-Zellrezeptor	H-2 ^b anti-H-2 ^k	70 K	+	-	?
<i>Cramer, M.</i>	T-Zellrezeptor	anti-NP	150 K	+	-	?
<i>Owen, F.</i>	Suppressor T-Zellmoleküle	?	70 K, 45 K, 25 K	?	-	?
<i>Owen, F.</i>	«Inducer» T-Zellmoleküle	?	62 K, 45 K, 17 K	?	-	?
<i>Tada, T.</i>	Suppressor Faktor	anti-KLH	50 K-70 K	+	+	?
<i>Cantor, H.</i>	Suppressor Faktor	anti-SRBC	70 K	+	-	+
<i>Gershon, R.</i>	Suppressor Faktor	anti-TNP	70 K, 150 K	+	-	+
<i>Goodman, J.</i>	Suppressor Faktor	anti-ABA	92 K	+	-	?
<i>Kontinenen, S.</i>	Suppressor Faktor	anti-KLH	80 K	+	+	?
<i>Greene, M. J.</i>	Suppressor Faktor	anti-ABA	33 K-68 K	+	+	?
<i>Thèze, J.</i>	Suppressor Faktor	anti-GAT	40 K-70 K	+	+	?
<i>Mozes, E.</i>	Helferfaktor	anti-(T,G)-A--L	45 K, 70 K	+	+	?
<i>Howie, S.</i>	Helferfaktor	anti-(T,G)-A--L	50 K-60 K	+	+	?

NP = 4-hydroxy-3-nitrophenyl-acetyl; KLH = keyhole lipet hemocyanin; ABA = azobenzene arsonate; TNP = Trinitrophenyl; (T,G)-A--L = Polymer of poly(L-Tyr, L-Glu)-poly(D,L-Ala)-poly(L-Lys); GAT = L-glutamic acid⁶⁰-L-alanine³⁰-L-tyrosine¹⁰; SRBC = Schaferythrozyten

Determinanten tragen, die ähnlich den idiotypischen Determinanten auf den entsprechenden B-Zellen sind. Der variable Teil ist mit einem noch zu definierenden konstanten Teil verbunden. Das Molekulargewicht der bis jetzt beschriebenen T-Zellrezeptoren liegt bei zirka 70 000. Die schwere Kette der T-Zellrezeptoren wird heute allgemein Tau-Kette genannt.

Wie oben erwähnt, können wir die T-Lymphozyten in mindestens drei verschiedene Subpopulationen einteilen, die sich unabhängig voneinander differenzieren. Mit Ausnahme der Killerzellen, die ihre Aufgabe durch Zellkontakt ausführen, üben die anderen T-Zellen, die Helfer- und Suppressorzellen, ihre Funktion mittels spezifischer Faktoren aus. Solche Faktoren sind biochemisch und serologisch zum Teil charakterisiert worden. Einige von ihnen sind zusammen mit den beschriebenen T-Zellrezeptoren in Tabelle 1 aufgeführt. Die gemeinsamen Eigenschaften dieser Faktoren sind folgende:

1. Fehlen von antigenen Determinanten, die auf konventionellen Immunoglobulinen (H- oder K/L-Ketten) vorhanden sind. Sie stellen also keine Immunoglobuline dar.
2. Die meisten dieser Rezeptoren und Faktoren tragen Idiotypen (VH-Genprodukte).

Einige der beschriebenen Rezeptoren und Faktoren, die ein Molekulargewicht von 70 000 haben und eine einfache Polypeptidkette darstellen, lassen sich mit Hilfe von Plasmin oder Papain in zwei Bruchstücke mit Molekulargewichten von 45 000 und 25 000 spalten, wobei das kleinere die Antigenbindungsstelle enthält.

Sind T-Zellrezeptoren und T-Zellfaktoren identisch? Ein Ja wäre hier die einfachste und plausibelste Erklärung. Die Erkennungsstrukturen auf den T-Lymphozyten dienen einerseits als Oberflächenrezeptoren auf den T-Lymphozyten und sind somit für die Auslösung der Stimulation der T-Zellen verantwortlich. Andererseits können

dieselben Strukturen oder proteolytische Abbauprodukte in löslicher Form von den T-Zellen abgegeben werden und die Effektorfunktion der T-Zellen übernehmen. Dieses Modell, das T-Zell-Rezeptoren als Erkennungsstrukturen auf der Oberfläche von T-Lymphozyten und T-Zellfaktoren als Effektormoleküle gleichstellt, wäre somit eine Kopie des B-Zellsystems, wo zellständige Rezeptoren und die Effektormoleküle (Serumantikörper) mehr oder weniger identisch sind. Dieses Modell wird dadurch gestärkt, dass variable Regionen (VH), die den variablen Regionen der schweren Immunoglobulinkette ähnlich sind, auf T-Lymphozyten, T-Zellrezeptoren und T-Zellfaktoren gefunden worden sind. Ebenso sind Antigene, die durch Gene des Haupthistokompatibilitätskomplexes kodiert werden (I-J-determinierte Antigene), auf T-Lymphozyten und auf einigen der beschriebenen Faktoren gefunden worden. Zudem werden T-Zellrezeptoren von den T-Lymphozyten an die Umgebung abgegeben. So suggestiv diese Befunde auch sind, sie konnten bis heute nicht hundertprozentig überzeugen, dass die beschriebenen Strukturen (VH-Teile und I-J-Determinanten) auf ein- und demselben Molekül der Zelloberfläche und der Faktoren liegen. Selbstverständlich können gegen die gemachte Annahme, dass T-Zellrezeptoren und T-Zellfaktoren identisch sind, Einwände erhoben werden. Killer-T-Lymphozyten können antigene Determinanten erkennen, und sie töten ihre Opfer durch Zellkontakt. Bis jetzt sind keine antigen-spezifischen Faktoren von Killerzellen beschrieben worden, die die Funktion der Killerzellen übernehmen könnten. Zusätzlich gibt es Antigen-systeme, die von T-Zellen erkannt werden, welche aber keine antigen-spezifischen Helfer- oder Suppressorfaktoren induzieren; dies zeigt, dass die Produktion von antigen-spezifischen Faktoren nicht ein generelles T-Zellphänomen ist. Zwischen T-

Zellrezeptoren und T-Zellfaktoren bestehen zum Teil auch wesentliche biochemische und serologische Unterschiede. Ein Teil der Faktoren trägt Determinanten, die durch den Haupthistokompatibilitätskomplex bestimmt werden. Suppressorfaktoren tragen I-J-Determinanten, die nicht auf isolierten Rezeptoren gefunden werden konnten. Man kann allerdings einwenden, dass diese Determinanten auf serologischem Weg nachgewiesen worden sind und dass bis jetzt ein strukturelles Korrelat fehlt. Der positive serologische Befund könnte beispielsweise durch unspezifische Kreuzreaktionen mit Zuckern erklärt werden, die das Vorhandensein der I-J-Determinanten vortäuschen. Wenn wir einen fundamentalen Unterschied zwischen T-Zellrezeptoren und T-Zellfaktoren annehmen, ergeben sich auch Vorteile. Alle T-Zellen könnten den gleichen Rezeptor als Erkennungsstruktur verwenden und die verschiedenen T-Zellsubpopulationen würden zusätzlich verschiedene Effektormoleküle (Faktoren) produzieren.

Wie oben erwähnt, besitzen T-Zellrezeptoren und T-Zellfaktoren in ihren variablen Teilen VH-Determinanten. Man müsste daher die entsprechenden Gene in der DNA finden können. In einigen T-Zelltumoren konnte man ein intaktes V-J-Rearrangement und/oder auch μ -Ketten codierende RNA feststellen. Aus den Experimenten mit congenen Stämmen hat man Hinweise dafür erhalten, dass für die T-Zellfunktion bei der Maus der Anteil des Chromosoms 12, welcher die konstanten Anteile der H-Ketten codiert, wichtig ist. Obwohl die genauen molekularbiologischen Beweise derzeit noch fehlen, wird angenommen, dass sich die Gene für den konstanten Teil der T-Zellrezeptoren (Tau-Ketten) 3' von Ca befinden. Ähnliche Schritte, wie sie bei der H-Genfamilie vorkommen (Rearrangement und Deletion), dürften bei den T-Zellen die Produktion von verschiedenen Rezeptoren- und Faktorenklassen ermöglichen und die Kombination mit rearrangierten V-Genen gestatten. Wie oben beschrieben, können T-Lymphozyten und B-Lymphozyten zusammenarbeiten. Diese Zusammenar-

beit ist nur möglich, wenn beide Zelltypen die gleichen Histokompatibilitätsantigene der Klasse II tragen. Von den Experimenten von R. Zinkernagel und P. Doherty wissen wir, dass Killer-T-Zellen, die gegen ein Virus gerichtet sind, nur dann ihre Opfer (virusinfizierte Zellen) töten können, wenn Effektor- und Zielzellen die gleichen Histokompatibilitätsantigene der Klasse I tragen. Diese T-Lymphozyten müssen also nebst den antigenen Determinanten auch noch syngene, eigene Strukturen erkennen. Dies kann theoretisch auf zwei Wegen geschehen. Entweder erkennen die T-Zellen beide Determinanten (Antigen und «Selbst») unabhängig voneinander mit zwei verschiedenen Rezeptoren (dual recognition) oder die T-Zellen erkennen mit einem einzigen Rezeptor Antigen und «Selbst» in Kombination (altered self).

Wir haben also während der vergangenen 10 Jahre gelernt, wie die B-Zellen Antigene erkennen können, und man hat auch einige Erkenntnis über T-Zellrezeptoren und T-Zellfaktoren gewonnen. Wie angedeutet sind noch viele Fragen offen, und es wird wahrscheinlich noch einige Zeit verstreichen, bis wir in einer immunologischen Grundlagenvorlesung die Struktur des T-Zellrezeptors mit einigen wenigen Strichen an die Wandtafel zeichnen können.

Übersichtsartikel und Bücher

I. Roitt: Essential Immunology. 4th Edition. Blackwell Scientific Publications (1980).

H. H. Fudenberg, D. P. Stites, J. L. Caldwell and J. V. Wells: Basic and Clinical Immunology. Lange Medical Publications, California USA (1976).

K. Eichmann: Expression and function of idiotypes on lymphocytes. Adv. Immunology 26, 195 (1978).

T. Tada and K. Okumura: The role of antigen-specific T cell factors in the immune response. Adv. Immunology 28, 1 (1979).

E. S. Vitetta and J. D. Capra: The protein products of the murine 17th chromosome: Genetics and structure. Adv. Immunology 26, 148 (1978).

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.

Transalkylation and Transphenylation of Quaternary Pyridinium Salts: Conversion of Primary Amines Into bis-Homologous Acids

Sayed Mahmoud M. Elshafie

Chemistry Department, Faculty of Sciences, Minia University, Minia, Egypt

Abstract

Alkyl, aryl and substituted aryl amines are converted into pentacyclic pyridinium trifluoromethanesulphonates **3** in good yield. The latter, when reacted with cyano-ethylacetate or diethylmalonate give the substituted esters **4** and **5**, which are hydrolysed to substituted acetic acids. Thus the conversion of primary amines into bis-homologous acids is realised.

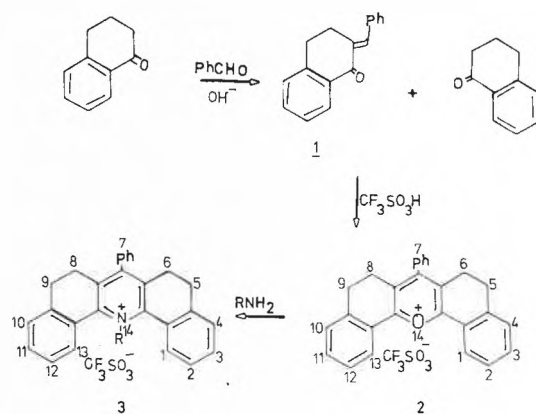
We have demonstrated the utility of pyridinium salts to prepare aryl thiocyanates [1] and N-piperidine derivatives [2]. But, whilst we have easily succeeded in the transarylation and transbenzylation of N-aryl and N-benzyl-2,4,6-triphenylpyridinium and N-aryl and N-benzyl-2,4-diphenyl-5,6-dihydronaphtho [1,2-b] pyridinium tetrafluoroborates, we failed in the transalkylation of the said N-alkyl pyridinium derivatives, due to their insufficient steric hinderance [3]. However we succeeded in the conversion of N-allyl-2,4-diphenyl-5,6-dihydronaphtho-[1,2-b]pyridinium tetrafluoroborate, probably due to its conjugated system.

We wish to show now, that not only aryl but also alkyl derivatives of cyanoacetic and malonic esters may be prepared from primary amines via pentacyclic pyridinium salts in a new two-step process.

The invention consists in a pyridinium system[2,4], the N-substituted-7-phenyl-5,6,8,9-tetrahydro-dibenzo [c,h]-acridinium trifluoromethanesulphonates **3** prepared from 7-phenyl-5,6,8,9-tetrahydro-dibenzo [c,h] xanthylium trifluoromethanesulfonate **2** and the appropriate amine. The xanthylium salt **2** itself was prepared by condensation of 2-benzylidene-1-tetralone (**1**) with 1-tetralone in the presence of trifluoromethanesulfonic acid. **2** was isolated in 51 % yield and was characterised by its analytical data. Scheme 1.

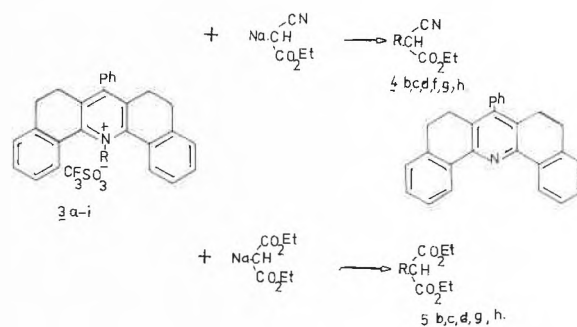
When aromatic amines are used, high reaction temperatures are required to obtain the pyridinium salt **3**, probably for steric reasons. The compounds **3a-i** were characterised by their elemental analysis and spectral data. Just as alkylating agents 14-R-7-phenyl-5,6,8,9-tetrahydro-dibenzo [c,h] acridinium trifluoromethanesulphonates were used for the preparation of alkyl-, aryl- and substi-

Scheme 1:



tuted aryl-derivatives of cyanoacetic (**4**) and malonic (**5**) esters, according to the nature of R in the starting RNH_2 (scheme 2).

Scheme 2:



This transalkylation and transarylation into sodium ethylcyanoacetate and sodium diethylmalonate proceeds very smoothly, especially in 1,4-dioxane at reflux temperature. **4** and **5** are easily hydrolyzed to the R-acetic acids, meaning—and this is probably the most interesting

Table 1: Physical and analytical data of N-substituted-7-phenyl-5,6,8,9-tetrahydro-dibenzo [c,h] acridinium trifluoromethanesulfonates (3a–3i).

Compd.	R	Yield (%)	M. P.* °C	Formula	Found (%)				Required (%)			
					C	H	N	S	C	H	N	S
3a	Methyl	91	261	C ₂₉ H ₂₄ F ₃ NO ₃ S	67.0	4.7	2.8	6.0	66.5	4.6	2.7	6.1
3b	Amyl	69	175	C ₃₃ H ₃₂ F ₃ NO ₃ S	68.0	5.6	2.5	5.7	68.3	5.5	2.4	5.5
3c	n-Octyl	62	148	C ₃₆ H ₃₈ F ₃ NO ₃ S	69.6	6.2	2.1	5.1	69.5	6.2	2.3	5.2
3d	Phenyl	96	308	C ₃₄ H ₂₆ F ₃ NO ₃ S	70.8	4.5	2.6	5.5	69.7	4.5	2.4	5.5
3e	m-Methylphenyl	73	306	C ₃₅ H ₂₈ F ₃ NO ₃ S	69.9	4.8	2.5	5.4	70.1	4.7	2.3	5.3
3f	p-Methylphenyl	84	322	C ₃₅ H ₂₈ F ₃ NO ₃ S	69.6	4.7	2.4	5.3	70.1	4.7	2.3	5.3
3g	p-Methoxyphenyl	90	310	C ₃₅ H ₂₈ F ₃ NO ₄ S	68.4	4.7	2.5	5.1	68.3	4.6	2.3	5.2
3h	p-Chlorophenyl	86	336	C ₃₄ H ₂₅ ClF ₃ NO ₃ S**	66.0	4.2	2.4	5.2	65.9	4.1	2.3	5.2
3i	m-Chloro-p-methylphenyl	75	340	C ₃₅ H ₂₇ ClF ₃ NO ₃ S***	66.7	4.5	2.4	5.3	66.3	4.3	2.2	5.1

* White needles, crystallised from isopropyl alcohol. ** Found: Cl 5.6; Calc.: Cl 5.7%. *** Found: Cl 5.6; Calc.: Cl 5.6%.

Table 2: PMR-spectra (60 Hz)* of N-substituted-7-phenyl-5,6,8,9-tetrahydro-dibenzo [c,h] acridinium trifluoromethanesulfonates (3a–3i).

Compd.*	Aromatic protons	–CH ₂ CH ₂ –	Alkyl groups
3a	8.3–8.0(2H, m); 7.8–7.1(11H, m)	2.8(8H, m)	4.55(3H, s)
3b	8.3–7.9(2H, m); 7.9–7.1(11H, m)	3.0(8H, m)	5.5(2H, t); 1.6–0.5(9H, m)
3c	8.4–8.0(2H, m); 7.9–7.1(11H, m)	2.9(8H, m)	5.5(2H, t); 1.6–0.5(15H, m)
3d	7.8–6.8(16H, m); 6.8–6.5(2H, d)	2.9(8H, br)	–
3e	7.8–6.9(15H, m); 6.9–6.6(2H, d)	2.9(8H, br)	2.3(3H, s)
3f	7.7–6.7(15H, m); 6.7–6.4(2H, d)	2.9(8H, br)	2.4(3H, s)
3g	7.9–6.9(15H, m); 6.9–6.6(2H, d)	2.9(8H, br)	4.0(3H, s)
3h	7.8–6.8(15H, m); 6.8–6.5(2H, d)	2.9(8H, br)	–
3i	7.8–6.8(14H, m); 6.8–6.5(2H, d)	2.8, (8H, br)	2.46(3H, s)

* δ = ppm

** CF₃CO₂H/CDCl₃ mixture used as solvent.

feature of this investigation—that a method has been found to transform any primary amine into its bis-homologous acid.

Table 1 gives yields, melting points and analytical data of the pyridinium salts 3a–3i. The highly symmetrical molecules account for the high melting points, especially when R is an aromatic residue (3d–i).

The IR-spectra of the acridinium salts 3 show the typical trifluoromethanesulfonate bands at 1270 cm⁻¹ and 1030 ± 5 cm⁻¹. The band at 1270 ± 5 cm⁻¹ is the most intense band of the parent pyrylium trifluoromethanesulfonates (2).

The second intense and sharp band at 1030 ± 5 cm⁻¹ in the above compounds arises from the anion. In the IR-spectra of the N-amyl and N-octyl derivatives strong bands appear at 2945 s, 2920 s, 2842 s (cm⁻¹). Not all of them are present in the spectra of the pyrylium salts (2); they could be the C–H stretching bands of the N-alkyl chain. Other differences in these pentasubstituted pyridinium systems are the two bands in the region of 1570–1615 cm⁻¹, instead of the usual three bands observed in this region.

Preparation of cyanoacetic 4 or malonic 5 esters

N-Substituted-7-phenyl-5,6,8,9-tetrahydro-dibenzo [c,h] acridinium trifluoromethanesulfonate, when refluxed with sodium salts of cyanoacetic or malonic esters in 1,4-dioxane gave the corresponding esters in yields be-

tween 70 and 90% (Tables 3 and 4). The esters were identified by comparing their IR-spectra and thin layer chromatography with those of authentic samples. The reaction appears to be general and thus represents a feasible synthetic route for the conversion of primary amines into 4 or 5 and by saponification into the free R-acetic acids.

Experimental part

The IR-spectra were measured with a Perkin-Elmer Spectrophotometer 237, using bromoform mull and the PMR-spectra with a Perkin-Elmer R 12 instrument (60 Hz), (Me₄Si as internal standard) using a CF₃CO₂H/CDCl₃ mixture as solvent. Melting points were determined with a Gallenkamp melting point apparatus.

1. 7-phenyl-5,6,8,9-tetrahydro-dibenzo [c,h] xanthylium trifluoromethanesulfonate (2).

2-Benzylidene-1-tetralone (15.5 g, 0.065 mol) and 1-tetralone (8.8 g, 0.06 mol) were condensed in the presence of trifluoromethanesulfonic acid (9.0 g, 0.06 mol) at 85 °C for 4 hs. After cooling, the reaction product was stirred with diethylether and filtered (18.8 g, 51%); primas, M.P. 304 °C. Recrystallisation was not necessary. C₂₈H₂₁F₃O₄S. Found: C 65.8; H 4.0; S 6.1%, required: C 65.9; H 4.1; S 6.3%. IR-signals at 1618 s, 1605 ms, 1570 ms, 1510 m, 1478 s, 1440 m, 1420 s, 1320 m, 1270 s, 1210 ms, 1038 s, 896 m, 796 m, 775 s, 758 s. PMR-spectra: a- Aromatic protons: 8.70–8.09 (2H, m); 8.0–7.1 (11H, m). b- –CH₂CH₂– 3.03 (8H, m).

2. *N-Alkyl-7-phenyl-5,6,8,9-tetrahydro-dibenzo [c,h] acridinium trifluoromethanesulfonates (3a-c)*:

7-Phenyl-5,6,8,9-tetrahydro-dibenzo [c,h] xanthylium trifluoromethanesulfonate (2.5 g, 0.0048 mol) was stirred with the special primary amine (0.005 mol) in methanol (10 ml) at room temperature for 2 hs. Diethylether was added (20 ml) and the solid obtained was filtered and recrystallised from isopropyl alcohol giving white needles of **3a-c**, (Table 1).

3. *N-Aryl-7-phenyl-5,6,8,9-tetrahydro-dibenzo [c,h] acridinium trifluoromethanesulfonates (3d-e)*.

A mixture of pyrylium trifluoromethanesulfonate **2** (1.8 g, 0.0035 mol) and the aryl amine (0.004 mol) was refluxed in dimethylformamide (10 ml) for 3 hs. The solution was cooled; ether (50 ml) was added with continuous stirring. The solid precipitate was filtered and washed with ether (30 ml) giving the acridinium trifluoromethanesulfonates **3d-e**. Recrystallisation from isopropyl alcohol gave white needles (Table 1).

4. *R-Substituted ethyl- α -cyanoacetates (4b,c,d,f,g and h)*.

The appropriate *N*-substituted acridinium trifluoromethanesulfonate **3** (10 mmol), sodium ethylcyanoacetate (15 mmol) and 1,4-dioxane (50 ml) were refluxed for 7 hs, then the volume of the reaction mixture was reduced to 1/3 and added to water (200 ml), the 7-phenyl-5,6,8,9-tetrahydro-dibenzo [c,h] acridine formed during the reaction precipitated and was filtered. The ester layer was extracted with ether (200 ml) followed by fractional distillation of the extract (Table 3).

Table 3: Physical data of ethyl- α -*R*-cyanoacetates.
R-CH-COOC₂H₅

R	B.P. °C/mm	Yield (%)	n _D /t°	d ₄ /t°	References
4b Amyl	101/3	79	1.4270/25	—	[5]
4c n-Octyl	162/15	84	1.4381/23	—	[6]
4d Phenyl	126/2	78	1.5017/24	1.090/20	[7]
4f p-Methyl-phenyl	121/1	87	1.5047/20	—	[7]
4g p-Methoxy-phenyl	153/2	80	1.5175/23	1.148/24	[8]
4h p-Chloro-phenyl	148/1	75	1.5181/25	—	[9]

5. *R-Substituted diethylmalonates (5b,c,d,g and h)*.

The preceding method was used with sodium diethylmalonate instead of sodium ethylcyanoacetate to give the ethyl- α -*R*-malonates of Table 4.

Table 4: Physical data of ethyl- α -*R*-malonate.
R-CH-COOC₂H₅ (5)

R	B.P. °C/mm	Yield (%)	n _D /t°	d ₄ /t°	References
5b Amyl	123/6	82	1.4253/22	—	[10]
5c n-Octyl	153/7	91	1.4315/25	—	[11,12]
5d Phenyl	166/18	78	1.4913/20	1.0950/20	[13]
5g p-Methoxy-phenyl	153/2.5	80	1.4995/23	1.115/24	[8]
5h p-Chloro-phenyl	123/0.2	70	1.4999/25	—	[9]

6. *R-Substituted acetic acids from 4 or 5 (6b,c,d,f,g and h)*.

To obtain **6b** and **6c** (Table 5), the cyanoacetic (**4**) or malonic esters (**5**) were hydrolysed and decarboxylated simultaneously to the free acids by refluxing for 2 h with dilute hydrochloric acid (15%). The reaction mixture was extracted with diethylether and gave oils, which were fractionally distilled to give heptanoic or decanoic acids **6b** and **6c**. The isolation of **6d,f,g** and **h** differs from the method above.

The hydrochloric acid mixture obtained was chilled in ice for 4 h and the phenylacetic acids **6d,f,g** and **h** were filtered off (Table 5).

Table 5: Physical data of *R*-substituted acetic acids (**6**).
RCH₂-COOH

R	M.P. °C	B.P. °C/mm	Yield (%)	Product	References
6b Amyl	—	223/760	79	Heptanoic acid n _D ²⁰ 1.4221; D ₄ ²⁰ 0.918	[14]
6c n-Octyl	31.5	170/25	82	Decanoic acid n _D ²⁰ 1.4286; D ₄ ²⁰ 0.8858	[14]
6d Phenyl	76	—	79	Phenylacetic acid	[15]
6f p-Methyl-phenyl	92	—	90	p-Methyl-phenylacetic acid	[16]
6g p-Hydroxy-phenyl	149	—	71	p-Hydroxy-phenylacetic acid	[17]
6h p-Chloro-phenyl	104	—	75	p-Chloro-phenyl acetic acid	[17]

References

1. *S. M. Elshafie*: Indian Chem. J., in press.
2. *S. M. Elshafie*: A' in Shams University Sciences Bulletin, in press.
3. *S. M. Elshafie*: Indian Chem. J., in press.
4. *S. M. Elshafie*: Indian Chem. J. 20 B, 427 (1981).
5. *P. E. Gagnon and J. L. Boivin*: Can. Research J. 26 B, 503 (1948).
6. *P. E. Gagnon and B. Nolin*: Can. Research J. 27 B, 742 (1949).
7. *V. H. Wallingford, D. M. Jones and A. H. Homeyer*: J. Am. Chem. Soc. 64, 576 (1942).
8. *J. B. Niederl, R. T. Roth and A. A. Plentt*: J. Am. Chem. Soc. 59, 1901 (1937).
9. *F. M. Beringer and P. S. Forgione*: Tetrahedron 19 (5), 739 (1963).
10. *H. A. Shonle, A. K. Keltch and E. E. Swanson*: J. Amer. Chem. Soc. 52, 2440 (1930).
11. *D. E. Floyd and S. E. Miller*: J. Amer. Chem. Soc. 69, 2354 (1947).
12. *P. W. Chutterbuck, H. Raistrick and M. L. Rintoul*: Trans. Roy. Soc. (London) 220 B, 301 (1931).
13. *W. L. Nelson and L. H. Cretcher*: J. Amer. Chem. Soc. 50, 2758 (1928).
14. *J. A. Dean*: «Lange's Handbook of Chemistry», Eleventh ed., (1973).
15. *W. Wislicenus*: Chem. Ber. 20, 592 (1887).
16. *N. N. Mel'nikov, R. Kh. Turetskaya and Yu. A. Baskakov*: Doklady Acad. Nauk SSSR 89, 953 (1953). Chem. Abs. 48, 6398 (1954).
17. *E. Schwenk and D. Papa*: J. Org. Chem. 11, 798 (1946).

Solvatochromic Shifts and Polarity of Solvent Mixtures*

Karl-Stephan Nitsche and Paul Suppan**

Institute of Physical Chemistry of the University of Fribourg, P erolles, CH-1700 Fribourg

Abstract

The local polarity of solvent mixtures near a polar solute molecule can be very different from the mixture's bulk polarity. A general mechanism which determines the local polarity is the "dielectric enrichment" which is described by the thermodynamic equilibrium in a solvent shell enriched in polar solvent. This equilibrium and the resulting local polarity can be described quantitatively by the balance between the electrostatic stabilization energy and the entropy of unmixing of a solvent shell enriched in polar solvent.

The "polarity" of a medium plays an important role in many areas of chemistry. It affects reaction rate constants, thermodynamic equilibria, optical and nuclear spectra, etc. In photophysics the polarity of a medium determines the relative energies of the electronic states of solute molecules, as shown by the solvatochromic and thermochromic shifts of absorption and fluorescence spectra. These shifts are broadly related to the functions

$$\varphi(D) = \frac{D-1}{D+2} \quad \text{or} \quad f(D) = \frac{2(D-1)}{2D+1}$$

of the static dielectric constant D of the solvent; these functions provide therefore useful quantitative measurements of the solvent polarity.

In the case of mixtures of two solvents the polarities are in general not additive [1]. As an example fig. 1 shows the solvatochromic shifts of the first absorption bands of 4-nitrobiphenyl and 4-nitroaniline in mixtures of ether and dimethylformamide.

It is a common observation that small concentrations of a polar solvent B in a less polar solvent A have a much greater effect on the solvatochromic shifts than would be expected from the simple additivity of their polarities weighted by their mole fractions x_A , x_B (which would result in a nearly linear shift as shown by the dotted lines in figure 1).

The deviations from additivity have been usually explained in terms of specific associations between the solute and one of the component solvents of the mixtures, or by associations between the solvents. Such explanations may be important in certain specific cases, but we wish to suggest that there is also a completely general mechanism for all these non-additive polarity effects; this

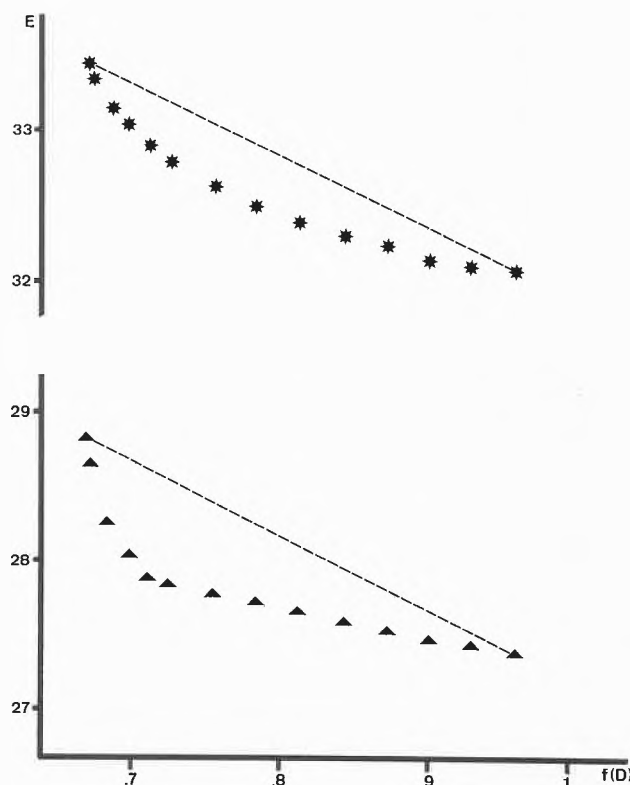


Fig. 1: Solvatochromic shifts of the first absorption band of 4-nitrobiphenyl (*) and 4-nitroaniline (▲) in mixtures of di-ethyl ether/dimethyl-formamide at 20°C.

Abcissa, $f(D) = 2(D-1)/(2D+1)$ of bulk solvent mixture; Ordinate, E transition energy in kilokaiser (10^3 cm^{-1}).

mechanism is the "dielectric enrichment" in polar solvents of the solvent shell of polar solute molecules in mixtures of solvents of different polarity. This dielectric enrichment results from the thermodynamic equilibrium at each point of the solvent shell, of coordinates r , θ , near a solute molecule of dipole moment $\vec{\mu}$ (fig. 2).

Let x_A , x_B be the mole fractions of the less polar solvent A and the more polar solvent B in the bulk of the mixture (at a great distance from any solute molecule) and y_A , y_B the mole fractions at a point r , θ of the solvent shell. The condition for thermodynamic equilibrium is

$$\frac{\partial d E_{r,\theta}}{\partial y_B} - T \frac{\partial d \Delta S_{r,\theta}}{\partial y_B} = 0 \quad (1)$$

The energy term in $dE_{r,\theta}$ is the increase in electrostatic solute-solvent stabilization energy when the solvent

* Received July 19, 1982.

** Author to whom all communications should be addressed.

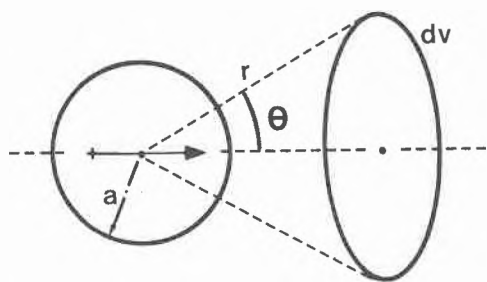


Fig. 2: Coordinates of a dipole/solvent shell system.

mixture at r, θ is enriched in polar solvent from the bulk mole fraction x_B to the local mole fraction y_B . The entropy term in $d\Delta S_{r, \theta}$ is the entropy of unmixing of the solvent from the bulk composition x_A, x_B to the local composition y_A, y_B .

If the solute molecule is a rigid, non-polarizable dipole of permanent dipole moment $\vec{\mu}$, the equilibrium condition is [2]

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{x_A}{x_B} e^{-z \cos^2 \theta r^{-6}} \quad (2)$$

where

$$z = \frac{9 \mu^2 \Delta f_{AB} M}{8 \pi R T \delta} \quad \text{if } \Delta f_{AB} = f(D_B) - f(D_A)$$

if M is the mean molecular weight of solvent A and B, δ their mean density, $f(D_A)$ and $f(D_B)$ their dielectric

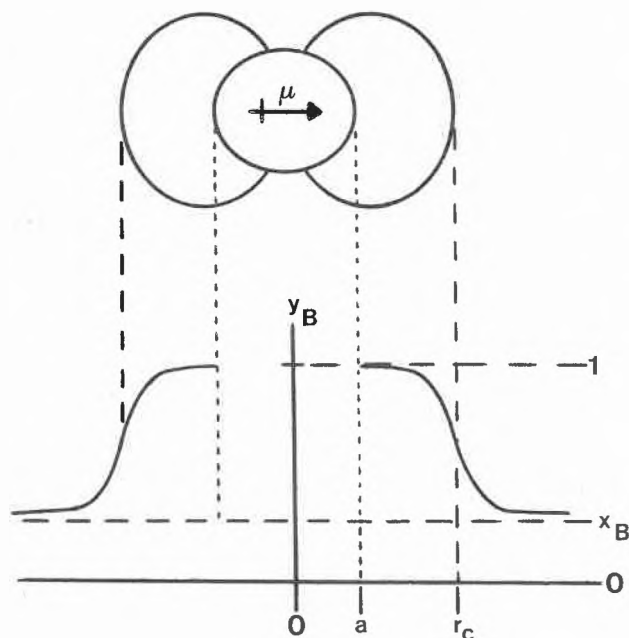


Fig. 3: Calculated distribution of polar solvent (y_B) near a solute dipole.

The angular distribution shows the "critical distance" r_c within which the solvent shell consists of pure polar solvent.

The radial distribution shows the polar solvent mole fraction as a function of the distance; a is the molecular radius

Parameters for computation: $\mu = 6$ Debye
 $f(D)_B - f(D)_A = 0.5$
 $a = 3.5 \text{ \AA}$

constant functions (polarity functions) as defined above; R being the gas constant and T the absolute temperature. This simple "continuous dielectric" model shows that for small values of r the ratio y_A/y_B of non-polar to polar solvent becomes very small, even when the bulk ratio x_A/x_B is large. Therefore, when the parameter Z is large (in other words, μ and Δf are both large), the solvent shell in the immediate vicinity of a solute dipole consists almost entirely of polar solvent even in the absence of specific associations (such as hydrogen-bonding).

The r^{-6} dependence of the y_A/y_B ratio shows that the transition from the zone of enrichment (where $y_B \approx 1$) to the zone of undisturbed solvent ($y_B \approx x_B$) is abrupt. Because of the $\cos^2 \theta$ dependence on the angle from the solute dipole direction, each solute molecule is surrounded by two symmetric lobes of dielectric enrichment (fig. 3).

The dielectric enrichment model therefore gives a simple picture of a solute dipole in a mixture of two solvents. For each bulk solvent composition there are two zones of polar solvent near the dipole; these zones increase in size as the bulk polar solvent mole fraction x_B increases (fig. 4).

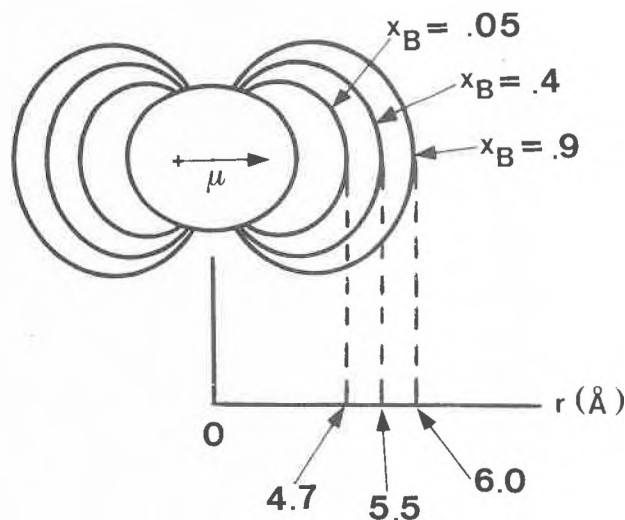


Fig. 4: Variation of the critical distance r_c with the bulk composition of a solvent mixture.

Parameters for computation: $\mu = 6$ Debye
 $f(D)_B - f(D)_A = 0.5$

The differential stabilization energy of the solute-solvent system for each point r, θ of the solvent shell, of volume $dv_{r, \theta}$ is

$$dE = \frac{9 \mu^2 \cos^2 \theta}{4 \pi r^6} f(D)_{r, \theta} dv_{r, \theta} \quad (3)$$

where

$$f(D)_{r, \theta} = y_A f(D)_A + y_B f(D)_B$$

the total solute-solvent stabilization energy is obtained by the integration of $dE_{r, \theta}$ over all space (r from the molecular radius a to ∞ , θ from 0 to π). This double

integral can be evaluated in practice by the double summation

$$E = -\mu^2 \sum_{r=a}^n \sum_{\vartheta=0}^{\pi} [f(D_A) + \Delta f_{AB} \nu_B(r, \vartheta)] \left[\frac{1}{r^3} - \frac{1}{(r+d)^3} \right] [\cos^3 \vartheta - \cos^3 (\vartheta + d \vartheta)] \quad (4)$$

for which simple computer programs have been worked out for any desired degree of approximation.

The deviation from linearity of solvatochromic shifts in solvent mixtures (as shown in figure 1) must be explained by this increased stabilization energy. In fig. 5 comparisons are made between experimental and calculated shifts (from equation 4).

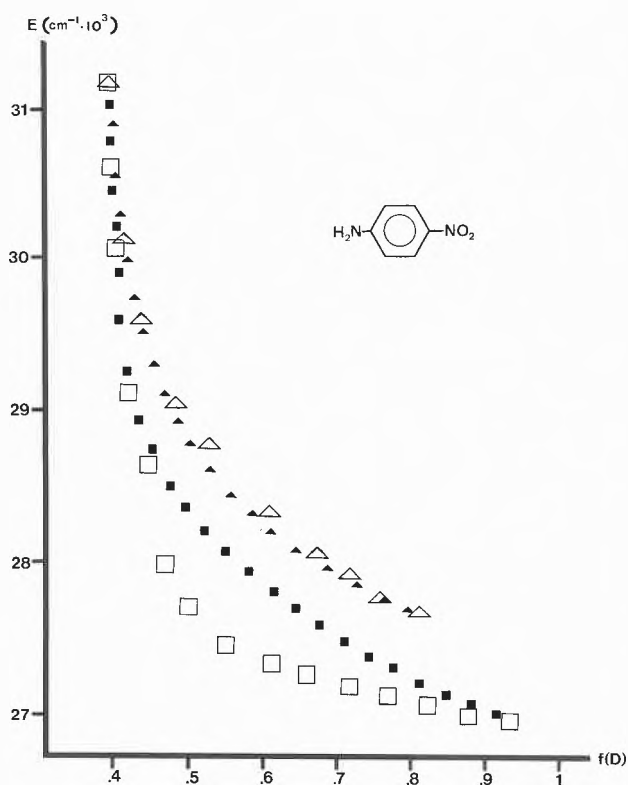


Fig. 5: Comparison of experimental and calculated (equation 4) solvatochromic shifts of 4-nitro-aniline in mixtures of
a) cyclohexane/tetrahydrofuran; \triangle exp., \blacktriangle calc.
b) cyclohexane/1-butanol; \square exp., \blacksquare calc.

It can be seen that the dielectric enrichment model reproduces quite well the general shape of the experimental curves E versus $f(D)_{lin}$. For a polar solute molecule like 4-nitroaniline, quantitatively correct results are obtained

for solvent mixtures free of specific associations (ether/DMF, cyclohexane/THF for instance). The model underestimates the non-linearity in paraffin/alcohol mixtures, but even then some 90 % of the excess stabilization energy is explained by the effect of dielectric enrichment. The most important implications of this model concern the solvatochromic and thermochromic shifts of molecular absorption and emission spectra. In particular, the very large shifts of fluorescence bands in solvent mixtures of low bulk polarity have often been ascribed to various types of exciplexes. According to the present model, it appears that such interpretations may need to be reconsidered to take into account the general mechanism of dielectric enrichment which is quite distinct from complex formation [3]. The description of a "complex" requires both a fixed geometry and a fixed stoichiometry of the interacting molecules, in contrast with the unspecific association due to dielectric enrichment.

Conclusions

Although the polarity of a pure solvent can be described reasonably accurately by its dielectric constant functions $\varphi(D)$ or $f(D)$, the very concept of polarity needs to be redefined for solvent mixtures. The "polarity" can no longer be seen as an intrinsic property of the mixture, independent of the presence of any solute. A distinction must be made between the solute-independent bulk polarity and the solute-determined local polarity which results from the general effect described as dielectric enrichment, to which other effects such as specific associations (e.g. H-bonding) may be superimposed. Polarity-dependent molecular properties of the solute will then be determined by this local polarity.

Acknowledgements

It is a pleasure to thank Prof. Dr. E. Haselbach for his encouragement and for the interest he has taken in this work. The authors gratefully acknowledge the support of the Schweizer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, this work having been carried out as a part of project Nr. 2615-080.

References

- 1 a. H. Langhals: Chem. Berichte 114, 2907 (1981).
b. S. Balakrishnan and A. J. Easteal: Australian J. Chem. 34, 933 (1981).
- 2 a. J. Midwinter and P. Suppan: Spectrochim. Acta 25 A, 953 (1969).
b. P. Suppan: in course of publication.
- 3 T. W. Bednar, R. Lumry and M. S. Walker: J. Chem. Phys. 47, 1020 (1967).

Vortragsreferate

Martin-Lüscher-Gedenkvorlesung an der Universität Bern

8. Juni 1982

Prof. Dr. D. Schneider, Max-Planck-Institut für Verhaltensphysiologie, D-8131 Seewiesen über Starnberg

Chemische Kommunikation bei Insekten – am Beispiel der Schmetterlinge

Kommunikation zwischen Organismen ist eine Art Wechselsprache, das Sender und Empfänger Nutzen bringt. (Siehe dazu und zum Thema: Schneider, Nova Acta Leopoldina N.F. 51, Nr. 237, 249–278, 1980.) Die Bezeichnung *Pheromon* stammt von Karlson und Lüscher (Naturwiss. 46, 631, 1959). Pheromone sind kommunikative chemische Signale, werden innerhalb einer Art produziert und nur hier vom Empfänger verstanden. Inzwischen wissen wir, dass Nachbararten manchmal Pheromone haben, die aus ähnlichen Komponenten zusammengesetzt sind, weshalb es zwischenartliche Missverständnisse geben kann. Nach ihrer Funktion unterscheidet man: Lockstoffe, Aphrodisiaka, Markierstoffe, Alarmstoffe, Spurstoffe usw.

Synchron mit der Namensgebung für diese Wirkstoffklasse gelang die erste Pheromon-Identifizierung bei dem weiblichen Lockstoff des Seidenspinners *Bombyx*: E-10, Z-12-Hexadecadien-1-ol = Bombykol (Butenandt et al., Z. Naturforsch. 14b, 283, 1959). Angeregt durch diese in meiner damaligen Nachbarschaft in Tübingen laufende analytische Arbeit, begann ich mit einfachen elektrophysiologischen Methoden, die Pheromon-(Riech-)Rezeptoren zu studieren. Berühmte Beschreibungen der oft für unglaublich gehaltenen Lockstoff- (oder Strahlen?) Effekte der weiblichen Nachtfalter auf ihre männlichen Partner, stammen von J. H. Fabre (1879) und A. Forel (1910) und waren den Zoologen wohl bekannt. Jetzt bot sich eine Chance, dieses Rätsel anzugehen und überhaupt Eingang in die Riechphysiologie zu finden.

Aus ersten rein rezeptorphysiologischen Arbeiten wurde eine breit angelegte Untersuchung verschiedener Aspekte der Pheromonbiologie der Schmetterlinge, die von der Pheromonproduktion zur Rezeption und zum Verhalten reicht. Anfangs konzentrierten wir uns auf das Nachfalter-Locksystem, später wurden die Arbeiten dann auch auf männliche Senderstoffe und deren männliche sowie weibliche Empfänger ausgedehnt.

Warum solche Forschung an Insekten? Weil sie als Modelltiere und Modellsystem dafür besonders geeignet sind, und so sind ihre Riech-Rezeptorzellen experimentell viel besser zugänglich als etwa die der Wirbeltiere. Weltweit wurde die Isolierung von Schadinsekten-Pheromonen bevorzugt, weil man hoffte, durch diese Stoffe die Insektizide ersetzen zu können. Leider hat sich das nur bei der Befallsprognose, und hier besonders bei den Schmetterlingen bewährt, doch rechtfertigt selbst das den Aufwand.

Wahrscheinlich produzieren alle Falterweibchen (auch Tagfalter?) in abdominalen Hautdrüsen ihre Lockstoffe, meist als Bouquet mehrerer Komponenten, und ihre männlichen Partner werden durch den Duft angeregt, in einem komplizierten Zick-Zack-Aufwindflug die Weibchen aufzusuchen und zu besamen. – Das Mengenverhältnis der Lockstoff-Komponenten ist oft kritisch. Nachbararten haben manchmal ähnliche oder identische Komponenten, aber dann ist in der Regel das Mengenverhältnis anders. Weitere volatile Stoffe dieser Drüsen wirken hemmend auf das Verhalten der Nachbararten, deren Männchen dadurch am Anflug gehindert werden.

Die auf den Antennen lokalisierten Pheromon-Riechorgane sind olfaktorische Sensillen (meist Haare) mit Rezeptorzellen, welche für die einzelnen Pheromonkomponenten hochspezialisiert sind. Die kammartige *Bombyx*-Antenne hat ca. 30 000 solche Haare, jedes ist von je einer spezialisierten Riehzelle für den Lockalkohol Bombykol und Bombykal (den geometrisch ana-

logen Hemmaldehyd) versorgt. Die Empfindlichkeit der Bombykolzellen ist extrem hoch: einzelne Molekültreffer werden noch durch die Bildung eines Nervenimpulses beantwortet. Das Tier braucht aber einige Hundert solcher Treffer pro Sekunde, um zu reagieren. Dann enthält der Strom der jetzt überschwelligen Reizluft ca. 1000 Bombykol-Moleküle/cm³. Die Riech-Nervenfasern der Rezeptorzellen laufen isoliert ins Riechhirn, wo die Pheromonbotschaft in einem besonderen Abschnitt weiter verarbeitet wird. Die Weibchen können ihren Lockduft nicht selbst riechen und produzieren meist sehr geringe Lockstoffmengen (pg-ng), während die Männchenantennen optimale Molekülfangratten und Rezeptorempfindlichkeit zeigen. Männliche Pheromone kommen nicht bei allen Schmetterlingen vor. Diese Stoffe sind die Produkte einzelliger Drüsen an Schuppen. Oft sind die Schuppen zu Büschelorganen zusammengefasst, die ausgestülpt werden können. Beide Geschlechter können diese Stoffe wahrnehmen. Funktionell sind es Signale zur Versammlung eines oder beider Geschlechter, weiter territoriale Markierungsstoffe und schließlich (in den bisher am besten untersuchten Fällen) Aphrodisiaka, d. h. paarungsfördernde Geruchssignale mit kurzer Reichweite. Die Mengen der männlichen Signalstoffe liegen meist weit über denen der weiblichen Lockstoffe und erreichen bei den Monarchfaltern und einigen Bärenspinnern 0,5 mg pro Organ. Das Rezeptorsystem ist nicht so extrem empfindlich ausgebildet wie das für den weiblichen Lockstoff.

Die Spezifität der Rezeptorzellen ist hoch, denn geometrische oder optische Isomeren der Duftstoffe wirken um den Faktor 10³–10⁴ schlechter. Die Biosynthese der Weibchenlockstoffe (Aliphate von 9–21 C-Atomen, verschiedenem Sättigungsgrad und verschiedenen funktionellen Endgruppen) geschieht wohl aus dem normalen Fettsäure-Stoffwechsel. Bei den Männchen-Signalstoffen herrscht mehr chemische und funktionelle Vielfalt. Man fand z. B. Fettsäuren, Benzoessäure, Alkohole. Besonders interessant sind Pyrrolizine bei den Monarchfaltern und Bärenspinnern, die aus pflanzlichen Vorstufen (Pyrrolizidinalkaloiden) stammen und in den Pheromondrüsen der Tiere umgebaut werden. Solche Schutzgifte der Pflanzen schützen dann auch diejenigen Tiere, die diese Stoffe «ertragen» können. Auch nach 30 Jahren ist die immer noch «unübersehbare» Pheromonbiologie ein spannendes Arbeitsgebiet. Sehr viele Tiere haben Signalstoffe, u. a. Pheromone, und es ist wohl sicher, dass die chemische Kommunikation die älteste «Sprache» der Lebewesen überhaupt ist. Martin Lüscher hat dies schon vor über 20 Jahren gesehen und wir haben oft diese Dinge diskutiert, obgleich seine grössten wissenschaftlichen Leistungen auf dem Gebiet der sozialen Insekten sowie der Hormon- und Entwicklungsphysiologie liegen. Auch hier komme ich ihm jetzt wieder näher, weil die genannten Alkaloide nicht nur die Pheromonvorstufen sind, sondern auch quantitativ die Entwicklung des Duftorgans dieser Falter bestimmen (Schneider et al., Science 215, 1264, 1982).
Autoreferat

Prof. Dr. Martin Lüscher, Ordinarius für Zoophysiologie an der Universität Bern, starb am 9. August 1979.

Berner Chemische Gesellschaft

16. Juni 1982

Prof. Dr. H. Oeschger, Physikalisches Institut der Universität Bern, Sidlerstrasse 5, 3012 Bern.

Klimageschichte und Klimamechanismen im Zusammenhang mit physikalischen und chemischen Parametern

Die Klimaforschung hat in den letzten Jahren einen erheblichen Aufschwung erfahren. Die Gründe dafür sind einerseits mögliche natürliche oder durch menschliche Aktivitäten bewirkte Klimaveränderungen und diesbezüglich von der Öffentlichkeit an die Wissenschaft gestellte Fragen und andererseits neue der

Forschung zur Verfügung stehende Methoden, wie Satellitenbeobachtungen der Erdoberfläche, Datenverarbeitung und Modellrechnungen mittels Computer, sowie die Rationalisierung und Steigerung der Empfindlichkeit physikalischer und chemischer Messmethoden.

Einen einzigartigen Zugang zu der hier angesprochenen Forschung eröffnet das Studium des radioaktiven Kohlenstoffisotops ^{14}C , das durch die kosmische Strahlung in der Erdatmosphäre produziert wird und sich im Kohlendioxid der Atmosphäre, im Bikarbonat des Ozeanwassers, im Karbonat der See- und Ozeansedimente, aber auch in den Pflanzen und Tieren nachweisen lässt.

Der atmosphärische ^{14}C -Pegel war während der letzten 50000 Jahre genügend konstant, um aufgrund des radioaktiven Zerfalls dieses Isotopes, mit einer Halbwertszeit von 5730 Jahren, weit in die letzte Eiszeit zurückreichende, der Erforschung der Geschichte der Menschheit, der Entwicklung von Fauna und Flora und der physikalischen Veränderungen der Erdoberfläche dienende Datierungen zu ermöglichen. Hochpräzise ^{14}C -Bestimmungen, z. B. an absolut datierten Baumringen, zeigen jedoch charakteristische Schwankungen der ^{14}C -Aktivität, die mit grosser Wahrscheinlichkeit Veränderungen der Abschirmung der kosmischen Strahlung durch solare Magnetfelder widerspiegeln. Diese variablen magnetischen Eigenschaften der Sonne könnten mit schwachen Variationen der von ihr emittierten Energie verknüpft sein, die sich möglicherweise in Klimaschwankungen manifestieren.

Messungen von ^{14}C in Luft- und Baumringproben der letzten Jahrzehnte weisen aber auch auf anthropogene Umweltveränderungen im globalen Massstab hin. So ist in den letzten hundert Jahren, hauptsächlich durch die Nutzung von Fossilenergie, der CO_2 -Pegel der Atmosphäre um 15–20% angestiegen. Das dabei emittierte CO_2 enthält kein ^{14}C mehr, so dass, wie tatsächlich nachgewiesen, die ^{14}C -Konzentration des CO_2 bis anfangs der fünfziger Jahre abnahm. Die Kernwaffentests führten dann zu einem Wiederanstieg der ^{14}C -Konzentration und 1963 wurde der vorindustrielle Pegel um 100% überschritten; heute beträgt die Erhöhung noch etwa 30%. ^{14}C -Messungen an Bikarbonatproben aus dem Ozean, interpretiert mittels Modellrechnungen, zeigen, dass für charakteristische Zeiten von 20–30 Jahren atmosphärische Störungen etwa 300–400 m tief in den Ozean eindringen. Die Kenntnis dieser Grösse ist von Bedeutung für die Ermittlung der Aufnahmekapazität der Umwelt für anthropogene Immissionen. Sie ermöglicht z. B. abzuschätzen, dass, infolge der Wärmekapazität des Ozeans, die durch CO_2 und Spurengase erwartete Erwärmung der Erdoberfläche und der unteren Atmosphärenschichten gegenüber dem Gleichgewichtswert um ca. 20 Jahre verzögert auftritt.

Die mittlere Temperatur der Erdoberfläche wird im wesentlichen durch die von der Sonne emittierte Energie, das Reflexionsvermögen der Erde für das einfallende Sonnenlicht und das Zurückhaltevermögen der Erdatmosphäre für Wärmestrahlung, oftmals als Treibhauseffekt bezeichnet, bestimmt. Für letzteres ist der Gehalt der Atmosphäre an Wasserdampf, CO_2 , und Spurengasen (z. B. O_3 , CH_4 , N_2O , CO) massgebend. Modellrechnungen schätzen für eine CO_2 -Verdoppelung eine mittlere Temperaturerhöhung um 1.5–4°C ab, mit einem um einen Faktor zwei bis drei erhöhten Effekt in den Polargebieten. Aufgrund dieser Abschätzungen ist heute die Erdtemperatur als Folge des CO_2 -Anstiegs um 0.3–0.4°C gegenüber den ungestörten Verhältnissen erhöht. In der Tat ist seit einem Jahrhundert die Erdtemperatur um etwa diesen Betrag angestiegen. Wegen der natürlichen Klimaschwankungen, hauptsächlich bedingt durch mögliche variierende solare Einflüsse, veränderte Vulkanstaubbelastung der Atmosphäre und Schwankungen in der Wechselwirkung zwischen Ozean und Atmosphäre, lässt sich dieses Phänomen jedoch noch nicht mit Sicherheit dem erhöhten Treibhauseffekt zuschreiben. Fortschritte in der Sonnenbeobachtung von Satelliten aus, sowie im Verständnis der Klimamechanismen, lassen es als möglich erscheinen, dass Ende dieses Jahrzehnts natürliche und anthropogene Klimaveränderungen

voneinander isoliert werden können. Damit sollte dann auch der notwendige Anreiz für die Entwicklung von Verhinderungs- und Anpassungsstrategien bezüglich Klimaveränderungen gegeben sein.

Wie zu Beginn erwähnt, spielt bei der Erarbeitung des Verständnisses der Klimamechanismen das Studium der natürlichen Archive für Umweltvorgänge, wie Baumringe, Torfmoore, Sedimente, eine grosse Rolle. Gerade im Hinblick auf die CO_2 - und Spurengasproblematik liefert, wie kürzlich in Bern und Grenoble gezeigt werden konnte, das polare Eis ausserordentlich wertvolle Information. Eis, das in sehr kalten Gegenden durch die Sinterung von Firn ohne Schmelzwassereinfluss entstanden ist, enthält in den Luftblasen praktisch unverfälschte Luftproben früherer Zeiten. Durch Tiefborungen in den Eiskappen Grönlands und der Antarktis gelingt es, Eisproben zu erschliessen, die zehn- bis hunderttausend Jahre alt sind. Gasanalysen haben ergeben, dass vor etwa zwanzigttausend Jahren der CO_2 -Gehalt der Atmosphäre nur etwa $\frac{1}{3}$ des heutigen ausmachte und der Übergang zu den nachzeitlichen Werten vor etwa zehntausend Jahren parallel zu demjenigen anderer chemischer und physikalischer Parameter erfolgte. Dieser CO_2 -Anstieg hat wahrscheinlich mitgeholfen, die klimatischen Bedingungen unserer Zwischeneiszeit zu schaffen; seine Erklärung ist eine Fragestellung, mit der sich Geochemiker intensiv auseinandersetzen. Die Gasanalysen an Eisproben versprechen aber auch die sicherste Information bezüglich der vorindustriellen Konzentrationen der zum Treibhauseffekt beitragenden Gase CO_2 , CH_4 , N_2O , usw., deren Kenntnis Voraussetzung für alle Abschätzungen zukünftiger Entwicklungen ist.

Eine neue Dimension in die Erforschung der in den natürlichen Archiven enthaltenen Information über die Umweltgeschichte hat die Entwicklung einer hochempfindlichen Massenspektrometrie gebracht, die sich auf Teilchenbeschleuniger, wie sie in der Kernphysik eingesetzt werden, abstützt. Während bisher ^{14}C in seinen kleinen natürlichen Konzentrationen nur durch Messung der radioaktiven Zerfallrate bestimmt werden konnte, gelingt heute mit der neuen, in den USA entwickelten Technik, der direkte Nachweis der ^{14}C -Atome, trotz der Anwesenheit von 10^{12} bis 10^{15} mal mehr stabiler ^{12}C - und ^{13}C -Atome in der Probe. Dadurch kann die Probenmenge von einigen Gramm auf etwa ein Milligramm herabgesetzt werden und ^{14}C -Datierungen am CO_2 , das in nur 20 kg Eis enthalten ist, rücken in den Bereich des Möglichen. Man hofft dadurch, die in den Eisbohrkernen gespeicherte Information zeitlich in die mittels ^{14}C datierte Information in den übrigen Umweltarchiven einzupassen. Die neue Messmethode ermöglicht aber auch den Nachweis von ^{10}Be und ^{36}Cl , die wie ^{14}C durch die kosmische Strahlung in der Atmosphäre produziert werden. In Zusammenarbeit mit dem Laboratorium für Kernphysik an der ETH Zürich gelang es kürzlich an, im Rahmen eines amerikanisch-dänisch-schweizerischen Bohrprojekts in Grönland erhobenen Proben, starke Hinweise bezüglich der solaren Modulation der kosmischen Strahlung während der letzten sieben 11-Jahreszyklen der Sonnenaktivität zu erhalten. Auch wurde festgestellt, dass gegen Ende der letzten Eiszeit die ^{10}Be -Konzentration um einen Faktor 2 bis 3 höher war als in der Nacheiszeit. Für die Interpretation dieses Ergebnisses gibt es verschiedene Möglichkeiten, wie veränderter solarer und terrestrischer Magnetismus, andere atmosphärische Durchmischung und Zirkulation, sowie niedrigere Schneedeckung. Die Ergründung des (oder der) entscheidenden Faktors(en) scheint aber durch eine integrierte weitere chemische und physikalische Information berücksichtigende Interpretation nicht aussichtslos.

Motiviert durch wissenschaftlich hochinteressante und gesellschaftlich relevante Fragestellungen versuchen so Forscher der verschiedensten Disziplinen und Ausrichtungen das Wissen um die Naturvorgänge, die unsere Umweltbedingungen bestimmen, voranzutreiben. Naturbeobachtung im klassischen Sinn wird sekundiert durch physikalische und chemische Analytik, sowie theoretische Diskussionen und Simulationen mit Hilfe

von Modellen. Methoden, die ursprünglich für die Grundlagenforschung in Physik und Chemie entwickelt wurden, fliessen so in das Studium der Klimaproblematik ein, die eine grosse Herausforderung an Wissenschaft, Technik und Gesellschaft darstellt.

Autoreferat

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

30. Juni 1982

Prof. Dr. G. Casnati, Istituto di Chimica Organica, Università di Parma, Via M. D'Azeglio 85, 43 100 Parma, Italia

Interactions faibles dans l'organisation des systèmes réactifs: une nouvelle approche vers des réactions à haute sélectivité dans le domaine de la chimie des composés phénoliques

Depuis 1950, les recherches sur les sels organiques se sont développées très intensément dans tous les domaines de la chimie organique.

Les résultats d'ensemble de ces études ont conduit à la conviction générale que la réactivité d'un anion se trouve affaiblie par toutes sortes d'interactions.

Dans le domaine de la chimie synthétique, cela a conduit au développement d'une série de méthodes qui tendent à exclure le cation du processus réactif. Ce but a été atteint surtout par l'utilisation soit de solvants basiques et aprotiques soit de ligands spécifiques pour des cations particuliers (éthers macrocycliques, cryptates) soit encore par l'emploi de sels d'ammoniums quaternaires.

Dès 1970, nous nous sommes proposé au contraire de développer des méthodes d'activation d'anions liés à des cations à très grande capacité de coordination, généralement des métaux de non-transition.

Pour activer un anion présent dans un système salifié on peut recourir à des interactions entre le sel et des réactifs appropriés:



En effet, en milieu apolaire et aprotique les interactions entre un système polaire ou polarisable, tel que le sel organique (I), et un ligand réactif (II) engendrent la formation des complexes (III) qui à leur tour peuvent subir des réactions intramoléculaires irréversibles.

Cette hypothèse [1] a été vérifiée et développée surtout dans le cas des sels d'anions ambifonctionnels de type indolique et érolique et avant tout phénoliques.

Nous avons étudié en particulier la réactivité de phénates avec des aldéhydes [2], des cétones [3] et leurs dérivés tels que des acétals non-cycliques ou cycliques [4], des bases de Schiff [5], des ortho-esters [6].

Dans tous ces cas on n'obtient des résultats positifs lorsqu'on utilise des cations à très haute capacité de coordination tels que $MgBr^+$, Mg^{2+} , Al^{3+} , Sn^{n+} , Zn^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} .

Toutes les réactions que nous avons étudiées sont toujours caractérisées par une très grande sélectivité quant au cours soit général soit stérique de la réaction. En effet, l'attaque du phénol par les composés carbonyliques se porte toujours sur la position ortho, avec formation de dérivés salicyliques qui représentent les intermédiaires primaires de la réaction.

Ces produits, généralement non isolables, subissent ensuite des réactions très sélectives soit d'élimination (synthèses d'ortho-vinylphénols [3, 4]) soit d'oxydoréduction (synthèses d'aldéhydes salicyliques [7], de chalcones [8], d'orthobenzoylephénols [9]) soit encore de cyclisation intramoléculaire (nouvelles synthèses de flavènes [10], de chromènes [11], de la vitamine E [12], de 1,3-benzodioxines [13], d'oxo-indigoïdes, de sels de benzopyrylium [14], de xanthènes [15]).

D'autre part, les méthylènequinones, qui dans les conditions usuelles de réaction se forment à partir des dérivés salicyliques correspondants, peuvent réagir de façon très sélective avec les

sels magnésiens des phénols en provoquant des réactions de duplication ortho-sélectives.

C'est de cette façon que nous avons réalisé les premières polycondensations complètement régiosélectives du phénol avec l'aldéhyde formique (*all-orthonovolacs* [16]) ainsi que des polycondensations régio-stéréosélectives avec l'aldéhyde acétique [17].

Dans ce dernier cas on a obtenu les premiers systèmes caractérisés par une très haute stéréosélectivité du type soit isotactique soit syndiotactique.

En poursuivant dans cette voie de recherches on a étudié la possibilité d'utiliser l'hydrogène acide même de la fonction phénolique comme facteur pour l'organisation des systèmes réactionnels.

En effet, nous sommes parvenu à tirer profit des liaisons hydrogène entre le phénol et l'aldéhyde formique [18] ou les systèmes π , pour réaliser des réactions à haute sélectivité.

Toutefois, dans ce cas il est généralement nécessaire de modifier l'intensité de la liaison hydrogène en coordonnant sur l'oxygène hydroxylique des acides de Lewis spécifiques.

Cela nous a conduit à individualiser des procédés d'alkylation directe du phénol par des diènes [19], des alcènes et des composés acétyléniques [20].

Autoréfé

Bibliographie

- 1 G. Casnati et A. Pochini, *La Chimica e L'Industria* 48, 262 (1960).
- 2 G. Casiraghi, G. Casnati, M. Cornia, G. Sartori et R. Ungaro, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1974, 2077; G. Casiraghi, G. Casnati, A. Pochini et R. Ungaro, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1982, 805.
- 3 G. Casiraghi, G. Casnati, G. Sartori et L. Bolzoni, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1979, 2027.
- 4 G. Casiraghi, G. Casnati, G. Puglia, G. Sartori et G. Terrenghi, *J. Chem. Res. (S)*, 1977, 96.
- 5 G. Casnati, A. Pochini, G. Puglia et R. Ungaro, *Tetr. Letters*, 1982.
- 6 G. Casiraghi, G. Casnati, M. Cornia et A. Pochini, *Gazz. Chim. Ital.*, 108, 79 (1978).
- 7 G. Casiraghi, G. Casnati, G. Puglia, G. Sartori et G. Terrenghi, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1980, 1862.
- 8 G. Casiraghi, G. Casnati, E. Dradi, R. Messori et G. Sartori, *Tetrahedron*, 35, 2061 (1979).
- 9 G. Casnati, M. Colli, A. Pochini et R. Ungaro, *La Chimica e l'Industria*, 59, 764 (1977).
- 10 G. Casiraghi, G. Casnati et G. Salerno, *J. Chem. Soc. (C)*, 1971, 2546.
- 11 G. Casiraghi, G. Sartori, L. Bolzoni et G. Casnati, *J. Org. Chem.*, 44, 803 (1979).
- 12 I. O. Asgell, L. Crombee et D. A. Whiting, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1978, 59.
- 13 F. Bigi, G. Casiraghi, G. Casnati et G. Sartori, *Synthesis*, 1980, 724.
- 14 F. Bigi, G. Casiraghi, G. Casnati et G. Sartori, *J. Heterocycl. Chem.*, 19, 1325 (1981).
- 15 G. Casiraghi, G. Casnati, M. Catellani et M. Cornia, *Synthesis*, 1974, 959.
- 16 E. Dradi, G. Casiraghi et G. Casnati, *Chem. and Ind.*, 1978, 627; *Macromol. Chem.*, 11, 1295 (1978).
- 17 G. Casiraghi, G. Casnati, M. Cornia, G. D. Andreotti, *AIM-Sintesi Polimeri, IV Convegno-Scuola*, 1982, 13.
- 18 G. Casiraghi, G. Casnati, M. Cornia, G. Sartori et F. Bigi, *Makromol. Chem.*, 1981, 182, 2973.
- 19 L. Bolzoni, G. Casiraghi, G. Casnati et G. Sartori, *Angew.-Chem. Int. Ed.*, 1978, 17, 684.
- 20 G. Casiraghi, G. Casnati, G. Puglia, G. Sartori et G. Terrenghi, *Synthesis*, 1977, 122.

Seminar Chemische Reaktionstechnik ETH Zürich

14. Juli 1982

Dr. S. Prochazka, Max-Planck-Institut für Metallforschung,
Institut für Werkstoffwissenschaften, Heisenberstrasse 5,
D-7000 Stuttgart 80

Problems in Sintering of Silicon Carbide

Sintered silicon carbide is a newly developed polycrystalline form of SiC that has recently entered the market of engineering ceramics. This material is unique in its high stiffness, hardness, thermal conductivity, stress-rupture performance and wide range of electrical properties it can acquire during processing. Its advantage is that it can be shaped by all conventional ceramic fabrication processes with little limitation on shape and size. Die and isostatic pressing, slip casting, injection molding, extrusion and tape casting have been applied.

Pure SiC powders do not sinter at all and extremely high pressures have to be applied at high temperatures to achieve densification. However small additions of Boron, Aluminium or Beryllium to carbon rich submicron SiC powders activate sintering and make possible to achieve nearly theoretically dense bodies by current ceramic processing. The firing is carried out typically at 2050°C in inert gas atmospheres. The mechanisms by which the additives induce densification is not yet understood: Recent studies show no indication of a liquid phase that would account for the enhanced material transport in boron containing SiC.

The very fine starting powders may be prepared by a number of

chemical reactions of which carbothermic reduction of silica or decomposition of silanes or chlorinated silanes have been most frequently applied. Reduction of silica is also the basis of the Acheson process that yields crystalline SiC for abrasives. Very finely comminuted abrasive grade SiC was also successfully used in the sintering process. The ability of the powders to yield high final densities varies greatly and is mostly determined by stoichiometry, particle size and size distribution and the presence of impurities such as oxygen, nitrogen and heavy metals. Much further studies are needed, however to understand the effects.

The development of microstructure during densification is profoundly influenced by the polytype composition of the starting powders, temperature and the presence of impurities esp. transition metals. Cubic, i.e. β -SiC, powders tend to undergo a transition to other polytypes near 2000°C which, when uncontrolled, results in growth of larger tabular grains and produces undesirable microstructures. Hexagonal powders i.e. α -SiC show also abnormal grain growth related to polytype transformation, however the transition occurs usually at higher temperatures and so makes grain growth control easier.

Most present applications of sintered silicon carbide are linked to wear resistant components for the drilling industry where it substitutes for massive parts of tungsten carbide. The future promise of this new material is believed to be in high temperature technology to serve under severe environments beyond the thermochemical and thermomechanical capabilities of metals.

Summarized by the author

Angewandte Chemie / Chemie-Ingenieurwesen

Theorie und Praxis der gegenwärtigen Bleich- und Bleichfixierbad-Wiederauffrischung*

Gustav Crawack

E. Merck, Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt 1

Abstract

Circulation methods are described for bleach- and bleachfix bath. In this connection the various methods for silver recovery, the oxidation and the rejuvenation of used bleach- and bleachfix baths are explained.

Particular importance is attached to economic processes.

Zusammenfassung

Es werden Kreislaufmethoden von Bleich- und Bleichfixierbädern und im Zusammenhang damit auch die verschiedenen Arten der Silberrückgewinnung, der Aufoxidation und Wiederauffrischung verbrauchter Bleich- und Bleichfixierbäder erläutert.

1. Allgemeines

Was sind Bleich-, was sind Fixier- und was sind Bleichfixierbäder? Worin unterscheiden sie sich und was haben sie gemeinsam? Was versteht man unter Auffrischungskemikalien? Das sind zwar alte Begriffe, die aber in den letzten Jahren durch eine *schnelle* Wandlung der Technik eine Definitionserweiterung erfahren haben. Alle vier Fragen gehören zur Begriffserklärung «Was sind Auffrischungskemikalien» deshalb unmittelbar zusammen.

Bleich- und Bleichfixierbäder unterscheiden sich zwar nur geringfügig im Namen, wesentlich aber in ihrer Anwendungstechnik. Bleichbäder finden nur Anwendung bei Farbumkehrfilmen und Farbnegativfilmen, Bleichfixierbäder nur bei der Farbpapierverarbeitung (Tabellen 1-3)[1]. Farbumkehrfilme und Farbnegativfilme haben im Vergleich zum Papier mehr Silber in ihren Schichten und würden deshalb durch das Bleichfixierbad eine zu lange Behandlungsdauer erfahren, das heisst, sie würden einer zu langen mechanischen Beanspruchung ausgesetzt sein, zu stark quellen. Das soll nicht sein.

Der Name Bleichfixierbad deutet darauf hin, dass ein Bleichbad und ein Fixierbad zu einem einzigen Bad zusammengefasst worden sind, und dass man dadurch einen Prozessschritt einsparen konnte, also im Endeffekt eine Zeitverkürzung und Rationalisierung

damit erreichen konnte. In der Fachsprache bezeichnet man ein Bleichfixierbad auch mit Blix-Bad, zusammengesetzt aus Bleich- und Fixierbad.

Beiden Bädern gemeinsam ist, dass sie beide ein Bleichmittel enthalten müssen, dass das Silber ausbleicht. Chemisch gesehen, handelt es sich um eine Oxidation von metallischem Silber zu ionischem Silber, Bleichmittel sind also Oxidationsmittel. Das heisst, beide Bäder wandeln alles vom Farbentwicklungsbad her vorhandene metallische Silber in unlösliche Silberverbindungen, also Silberhalogenide um. Beim Bleichbad bleibt dieses unlösliche Silberhlogenid in der Schicht, beim Bleichfixierbad wird es in lösliche Silberkomplexe umgewandelt, die durch das Fixierbad entfernt werden können. Beiden Bädern ist aber noch eine andere Funktion gemeinsam. Sie entfernen auch in Farbmaterialien die Gelbfilterschicht und Reste der Lichthofschutzschicht, soweit sie aus metallischem, kolloidalem Silber bestehen.

Ein Bleichfixierbad muss in einem Colorpapierprozess innerhalb von 1½ bis 2 Minuten 4 Funktionen bewältigen: zunächst stoppt es die Tätigkeit des Entwicklers, zweitens: es verwandelt das metallische Silber in lösliche Silberkomplexe, drittens: es entfernt die auflösbaren Silberkomplexe aus allen Emulsionsschichten und viertens: es vervollständigt schliesslich die Bildung des Cyanfarbstoffs durch Oxidation des Leukocyanfarbstoffs.

Aus wirtschaftlichen Gründen sind sowohl Rückgewinnung von Silber als auch Einsparungen von Oxidationsmitteln von Interesse. Gleichfalls mit der Wiederauffrischung verbunden ist die Aufbereitung, d.h., die Unschädlichmachung der dabei anfallenden Abwassermengen.

1.2 Die allgemeine Beschreibung eines Kreislaufs

Moderne Entwicklungsmaschinen arbeiten im Kreislaufverfahren zur Einsparung von Chemikalien und zur Entlastung der Abwässer.

Ein solcher vereinfachter Kreislauf wie ihn uns Abb. 1 zeigt, gilt im Prinzip für alle Bäder. Unter dem Begriff Ü = Überlauf und Auffrischen sind hier drei Vorgänge vereinigt, nämlich das Entsilbern, die Auf-

* Korrigierte Fassung eines Kolloquiumsvortrages am Institut für Photographie und Kommunikationstechnik der ETH-Zürich am 29. April 1982.

Tabelle 2: Farbnegativfilm-Verarbeitung, Badfolge

Amateursektor			Professionalsektor			
C-22 (im Auslaufen begriffen)		C-41/C-42 oder Flexicolor	NPS/CNS ^(*)	ECN-1/ECN-2 21°C/38°C	Gevacolor 680 21°C	
Entwickler	Dunkelkammerteil	Entwickler	Filmentwickler S (Kurzbez. NPS I)	Vorbild	Dunkelkammerteil	Vorbild
Stoppbad		Wässerung	Negativzwischenbad ^(**) (NZW)	Rückschicht- entfernung		Rückschicht- entfernung
Härtebad		Bleichbad	Wässerung	Sprühwässerung		Farbentwicklerbad
Wässerung		Wässerung	Bleichbad [N (II)]	Farbentw.-bad		Sprühwässerung
Bleichbad		Stabilisatorbad	Wässerung	Stoppbad		1. Fixierbad
Fixierbad	Wässerung	Fixierbad [N (III)]	Wässerung	Wässerung		
Wässerung	Fixierbad	Schlußwässerung	Bleichbad	Bleichbad		
Netzmittelbad	Wässerung	Netzmittelbad (Ageponbad)	Wässerung	2. Fixierbad		
Trocknen	Trocknung		Fixierbad	Wässerung		
			Wässerung	Stabilisatorbad		
			Schlußwässerung	Sprühwässerung		
			Trocknung	Netzmittelbad		
				Trocknung		

(*) NPS = Negativ-Positiv-Spezial (alte Prozeßbezeichnung)
 Die CNS-Sorten umfassen folgende Fabrikate:
 CNS = Color Negativ Spezial, maskiert 20 DIN
 CNS-2 = für Pocket-Instamatic, Konfektionierung 110
 CNS-400 (neu) = auch entwickelbar im C-41
 (**) nur Magnesiumsulfat und Kaliumbromid

Tabelle 3: Farbpapier-Verarbeitung, Badfolge

Pa/60 (für MCN-111, Typ 7 Papier)	85-Dreibad (für MCN-312 und 317-Papiere)	Ektaprint + 3 (für RC-30, RC-37, RC-47 und RC-74)	Ektaprint + 2 (für RC-74 Papier)	Ektaprint R oder R-14 Prozeß (für Farb- umkehrpapiere; RC-14 Umkehrpapier)		
Farbentwicklerbad	Farbentwicklerbad	Dunkelkammerteil	Farbentwicklerbad	Dunkelkammerteil	Farbentwicklerbad	Erstentwicklung
Wässerung	Wässerung		Wässerung		Bleichfixierbad- Regenerator	1. Stoppbad
Stoppfixierbad	Bleichfixierbad		Bleichfixierbad		Bleichfixierbad- Replenisher	Wässerung
Wässerung	Wässerung	Wässerung *	Bleichfixierbad- Regen.-Starter	Umkehrbelichtung		
Bleichfixierbad	Stabilisator- oder Schlußbad	Stabilisatorbad	Stabilisatorbad und Replenisher	Farbentwicklung oder Zweitentwicklung		
Wässerung				Wässerung		
Stabilisatorbad				Bleichfixierbad		
				Stabilisatorbad		
				Trocknung		

RC = Resin Coated (kunstharzbeschichtete Papiere und MCN = Papiere für Maskierte Color Negative
 * ja nach Maschinentyp Wässerung oder Stabilisatorbad

wässern, die ja immer Mischabwässer aus Haushaltsabwässer, Kopierwerksabwässer und anderen Abwässern darstellen, es überhaupt nicht zum Auftreten von Silberionen kommt, weil immer genügend H_2S vorhanden ist, der das Ag^+ abbildet.

Danach kam das Kreislauf-Fahren des Bleichfixierbades bei der Papierentwicklung auf. Bei diesem Kreislauf-Fahren waren schon mehr Arbeitsgänge erforderlich. Wenn wir die drei, bei Abbildung 1 zusammengefassten Funktionen — Entsilbern - Aufoxidation - Mischvorgang — in den vereinfachten Kreislauf mit einbeziehen, haben wir schon den speziellen Kreislauf eines Bleichfixierbades vor uns (siehe Abb. 2).

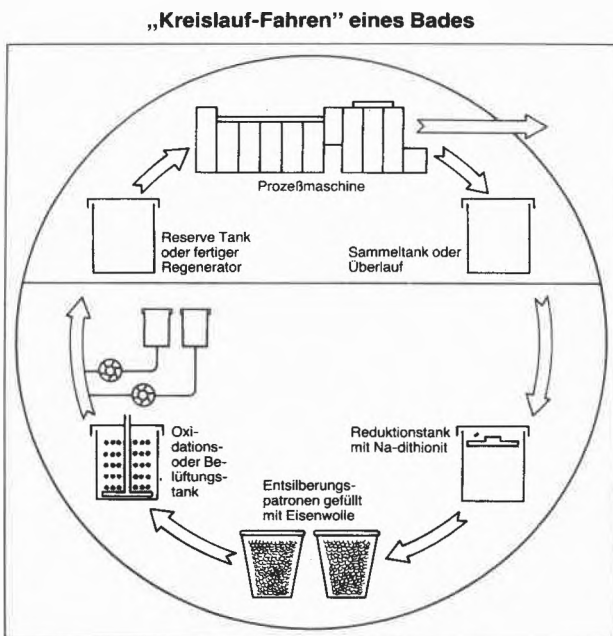


Abb. 2: «Kreislauf-Fahren» eines Bades

Diese notwendig gewordenen Zusatzfunktionen, auch die erforderliche Reduktion des 3-wärtigen Eisens zu 2-wärtigem Eisen, werden in Abschnitt 3 und 4 erläutert.

1.3 Übersicht über die Auffrisch-Möglichkeiten

Ein Fixierbad kann nur entsilbert, es kann nicht aufoxidiert werden. Ein Bleichbad kann nicht entsilbert, es kann nur aufoxidiert werden und ein Bleichfixierbad kann sowohl entsilbert als auch aufoxidiert werden. Da gerade im Bleichfixierbad sowohl Entsilberung als auch Aufoxidation möglich sind, sollen aus Gründen der Überschaubarkeit die einzelnen Verfahren in der Reihenfolge

- I Entsilberung von Fixierbädern,
- II Aufoxidation von Bleichbädern,
- III Entsilberung und Aufoxidation von Bleichfixierbädern,

behandelt werden, wobei einzelne Methoden von I

und II auch bei III Anwendung finden bzw. sich überschneiden können.

Übersicht über die Auffrisch-Möglichkeiten

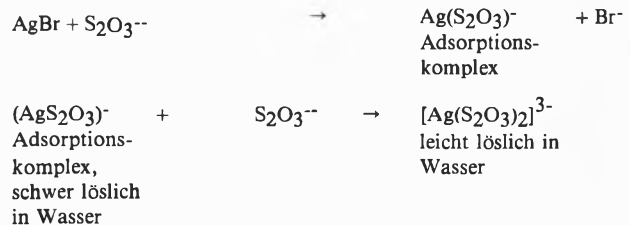
	Entsilberung	Aufoxidation
Fixierbad	+	—
Bleichbad	—	+
Blich-Bad	+	+

2.1 Die Entsilberung von Fixierbädern

2.1.1 Die Theorie des Fixiervorganges

Die Thiosulfate vereinen in idealer Weise aller erforderlichen Eigenschaften, die notwendig sind, um Silber aus der Schicht zu eliminieren, u.a. die Fähigkeit zur Bildung stabiler Komplexe mit dem Silbersalz. Zunächst entsteht die Verbindung $Na(AgS_2O_3) \cdot H_2O$. Dieser Komplex ist als festes Salz isoliert worden, und er ist in Wasser unlöslich. Danach bilden sich weitere thiosulfatreichere Komplexe, die alle leichter löslich sind. Nach Jaenicke und Mitarbeiter [2] wird der Mechanismus dieses Fixiervorganges heute allgemein als Absorptionsvorgang an der Oberfläche des Silberhalogenkorns erklärt.

Der Vorgang lässt sich folgendermassen formulieren:



Es handelt sich demnach um Absorptionskomplexe. Mit steigendem S_2O_3 -Gehalt nimmt die Wasserlöslichkeit dieser Silberthiosulfatkomplexe, wie uns Abb. 3 zeigt, zu.

Bei Verwendung von Schnellfixierbädern bilden sich natürlich die entsprechenden Ammoniumsilberthiosulfatkomplexe. Das $Ag(S_2O_3)_3^{5-}$ -Ion ist das bedeutendste bei der praktischen Fixierung. Dieses Ion ist

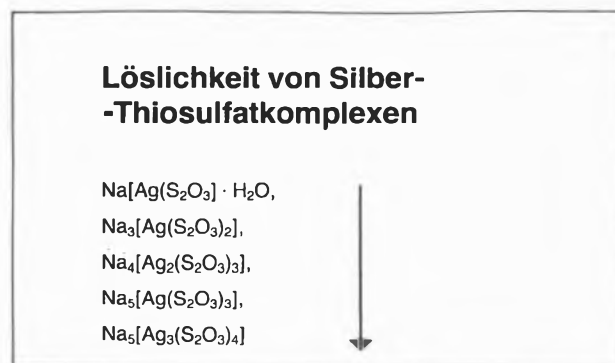


Abb. 3

gut löslich, es diffundiert vom Film in das Fixierbad und kann infolge dessen gut ausgewaschen werden. Weniger löslich sind der 2. und der 3. Komplex. Diese verbleiben gerne im entwickelten Film oder Papier, und geben dort später — insbesondere in den sonnenbelichteten Bezirken — einen gelben Silbersulfid-schleier.

Weil es eine gewisse Zeit dauert, ehe diese 4-5 Stufen bis zum am besten wasserlöslichsten Silberthiosulfatkomplex durchlaufen sind, ist es notwendig, dass die alte Praktikerregel eingehalten wird: «Fixiere doppelt solange, als zum eigentlichen Klarwerden des Films/Papier erforderlich ist». Der Engländer drückt das in einem viel kürzeren Satz aus; er sagt: «fix for twice the clearing time» [3].

2.1.2.1 Die Theorie der metallischen Austauschreaktion

Dieser Vorgang wird auch als stromlose Galvanik oder im Englischen als *metallic replacement* bezeichnet. Unedle Metalle scheiden die edlen aus ihren Lösungen aus. Die chemischen Elemente sind nach der Grösse ihres Normalpotentials in der elektrochemischen Spannungsreihe wie uns Abb. 4 zeigt, angeordnet:

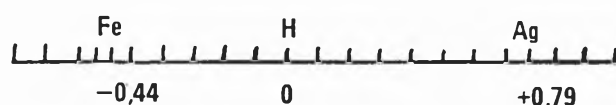


Abb. 4

Silber wird als Edelmetall deshalb von nahezu allen anderen Metallen, die links vom Wasserstoff stehen, aus seinen Verbindungen heraus abgeschieden. Auf diesem Prinzip beruhte auch eine ehemalige Methode eines grossen deutschen Film- und Photokonzerns, die sogenannte «Zementierung des Silbers», dessen Silberrückgewinnungsmittel Zinkstaub war. Da jedoch auch der Zinkgehalt im Abwasser nach den Abwassergesetzen limitiert ist, ist der Vertrieb dieses Mittels eingestellt worden. Heutzutage wird die Wiedergewinnung des Silbers mit sogenannten Entsilberungspatronen von Agfa und Kodak betrieben, die wir unter dem Kapitel 2.1.3.1 beschrieben finden.

Eine andere Methode, das Silber zurückzugewinnen, ist die Elektrolyse, und es ist die elegantere Methode.

2.1.2.2 Die Theorie der Elektrolyse

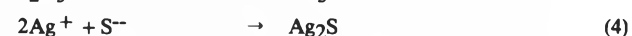
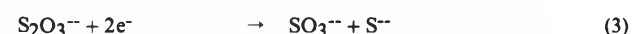
Bei der Elektrolyse werden 2 Elektroden, die sich in einer Elektrolytlösung befinden, mit Gleichstrom niedriger Spannung beschickt. Im Falle der Entsilberung bildet das Fixierbad die Elektrolytlösung. Als Kathode dient eine Edelmetallplatte oder Stab, als Anode hat sich Graphit als das einzig brauchbare Material mit genügender Korrosionsfestigkeit herausgestellt.

Die chemischen Vorgänge bei der Elektrolyse lassen sich folgendermassen beschreiben:

Vorgänge an der Kathode

Zunächst findet Dissoziation des Silberthiosulfatkomplexes statt. Unter Zuführung von elektrischem Strom (Elektronenaufnahme) kommt es zur Reduktion der Silberionen zu metallischem Silber. Nach Abscheidung allen Silbers tritt Thiosulfatzersetzung ein (siehe Gleichung 3), und es kommt zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

Vorgang (3) als unerwünschte Reaktion kann unter Umständen schon bei Anwesenheit von noch vorhandenen Silberionen auftreten. Dann kommt es zu einer Folgereaktion, die in der Gleichung (4) beschrieben ist.



Theoretisch ist zur Abscheidung des Silbers eine Spannung von +0,79 mV erforderlich. Durch den Effekt der Polarisierung* der Kathode sind in der Praxis höhere Spannungen erforderlich. Die Höhe der Spannung findet ihre Begrenzung durch Reaktion (3), die um so eher eintritt, je höher die Spannung bei den Elektroden ist. Andererseits erlauben höhere Spannungen höhere Stromdichten und damit grössere Silberabscheidung pro Zeiteinheit nach dem Faraday'schen Gesetz.

Vorgänge an der Anode



Beide Reaktionen, 5 und 6 [4] stören zwar die Fixierwirkung nicht, vermindern aber den Gehalt an Thiosulfat.

Die Elektrolyse, obwohl teurer als das Metallaustauschverfahren, bietet deshalb Vorteile, weil elektrolytisch entsilberte Bäder wieder verwendet werden können und das zurückgewonnene Silber einen hohen Reinheitsgrad besitzt.

2.1.3.1 Die Praxis der metallischen Austauschreaktion

Das Niederschlagen von Silber auf Stahl- oder Eisenwolle spielt sich folgendermassen ab:



Nach dem einfachen Stöchiometriegesetz ist errechenbar, dass mit 56 g Eisen theoretisch 214 g Silber abgeschieden werden können. Praktisch erreicht man aber nur eine Ausbeute von 50-60%, weil ein Teil der

* Unter Polarisierung wird in der Photobranche die Blockierung der Kathode, z.B. durch Schwefelpartikelchen verstanden.

Eisenoberfläche durch Versilberung bereits blockiert worden ist. Deshalb ist Stahlwolle mit einer sehr grossen spezifischen Oberfläche notwendig. Wie erreicht man eine solche grosse, ständig frische Oberfläche? Durch ständige, kontinuierliche Anätzung der Eisenoberfläche. Dazu ist ein gewisser Säuregrad erforderlich — man muss mit einer schwach sauer reagierenden Lösung von etwa pH 4-6,5 arbeiten, so dass immer frisches Metall in der Lösung anwesend ist.

Wenn der pH-Wert unter 4,0 liegt, verläuft die Anätzungsreaktion zu schnell und die Eisenwolle ist vorzeitig erschöpft. Wenn der pH-Wert über 6,5 liegt, d.h., wenn man in das neutrale oder schwach alkalische Gebiet kommt, verläuft die Anätzungsreaktion zu langsam und die Eisenaustauschreaktion ist vermindert. Die Abb. 5 zeigt uns eine solche Entsilberungspatrone. Bei einer einfachen Originalpatrone beträgt die Durchlaufmenge pro Zeiteinheit im allgemeinen 300 ml/Minute. Ist man gezwungen, eine höhere Durchlaufgeschwindigkeit anzustreben (d.h., müssen mehrere Maschinen an diese Entsilberung angeschlossen werden), so ist es empfehlenswert, 2 Einheiten hintereinander zu schalten (siehe Abb. 6).

Man kann die Durchlaufmenge dadurch von 300 ml auf 600 ml unter Ausnutzung der einfachen Fallgeschwindigkeit von der 2. zur 1. Patrone steigern. Das Ganze ist steuer- und ablesbar mit Hilfe eines Durchflussmessers.

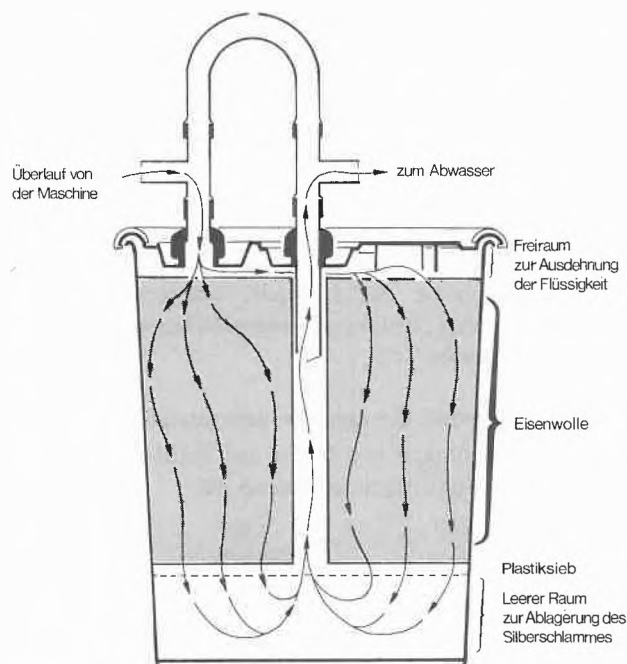


Abb. 5: Silberrückgewinnungsmethode mit der Original-Eisenwollepatrone

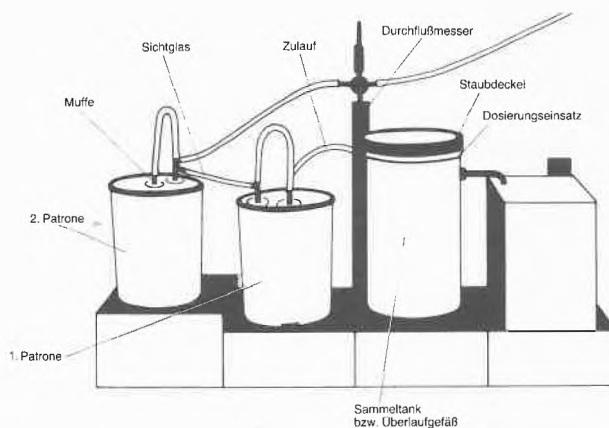
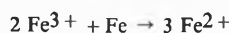


Abb. 6

Im Falle, dass auch verbrauchte Bleichfixierbäder mit einer solchen Eisenwollepatrone entsilbert werden sollen, ist daran zu denken, dass das Eisen nicht nur durch das Silber verbraucht wird, sondern auch durch das dreiwertige Eisen selbst.



D.h., das Bleichmittel selbst stellt eine Erschwernis dar, was nach Lesen der Kapitel 3 und 4 vielleicht besser verständlich wird.

Aber die wenigsten Anstalten arbeiten heutzutage noch mit einer solchen teuren Original-Patrone. Billigere Eisenwolle-Eimer und -Patronen sind überall im Handel zu haben.

2.1.3.2 Die Praxis der Elektrolyse

Die zweckmässigste Rückgewinnung aus Bädern grosser Prozessmaschinen ist die sogenannte Umlaufentsilberung. Solche in der Branche übliche Umlauf-

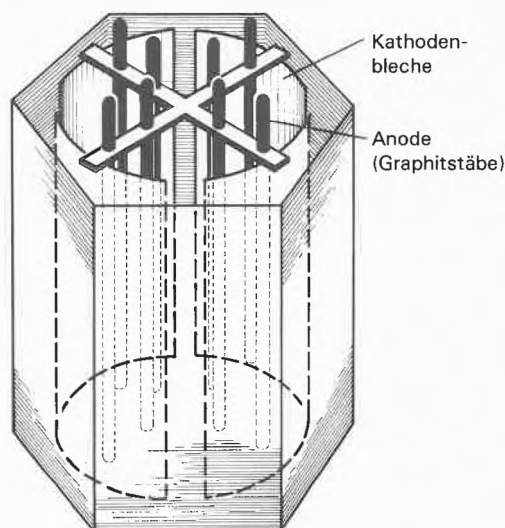


Abb. 7: 200 l elektrolytische Entsilberungsvorrichtung

silberungsanlagen enthalten eine silbersensitive Elektrode, die je nach der Dicke des abgeschiedenen Silberbelages die Volt- und die Ampere-Zahl automatisch steuert. Die Gleichmässigkeit der Silberabscheidung wird am besten gewährleistet mit Hilfe von rotierenden Kathodenblechen.

Aus 1.000.000 m 16 mm-Film bei der VNF-1-Entsilberung konnten so 100 kg Silber zurückgewonnen werden. Da beim Farbfilm das Silber vollständig zurückgewonnen wird, ergibt sich daraus, dass 1 m 16 mm-Film genau 100 mg Silber enthält.

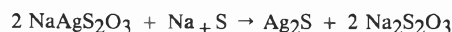
Das Silber scheidet sich in einer solchen Anlage wie Abb. 7 sie darstellt, als ein rauher, metallisch-grauer Belag auf den Kathodenblechen ab; und zwar mit einer Reinheit von 99,9%. Je nach Kapazität und Automatisierungsgrad ist eine fast unübersehbare Anzahl verschiedener elektrolytischer Silberrückgewinnungsanlagen auf dem Markt.

Optimale Entsilberungsbedingungen und Werte aus der Praxis müssen im Einzelfall den Maschinenbedingungen angepasst werden. Sie sind als Berechnungsunterlage aus den Prospekten der zu liefernden Firmen zu ersehen.

2.1.3.3 Andere Methoden der Silberrückgewinnung
Zwei Methoden der Silberrückgewinnung sollen hier nur gestreift werden. Die Ionenaustauschersäulen dienen im gegenwärtigen Stand der Technik lediglich als Zwischensammler. In ihnen wird das Silber aus hochverdünnten Lösungen aufkonzentriert, damit auch schliesslich dieses dann in der Elektrolysezelle oder der Eisenwolle-Patrone in fester Form zurückgewonnen werden kann.

Die chemische Ausfällung des Silbers oder im englischen Sprachgebrauch mit Chemical Precipitation benannt, mittels Natriumsulfidlösung ist für Kopierwerke unbedeutend, weil die entsilberten Bäder nicht mehr wiederverwandt werden können, sondern verworfen werden müssen. Diese Abhandlung beinhaltet aber nur Wiederauffrischungsverfahren mittels Kreislaufmethoden, deshalb scheint ein Eingehen auf dieses Ausfällverfahren nicht angebracht.

Historisch gesehen hat die Methode mit Natriumsulfid, obwohl als Reaktion lange bekannt, für die Praxis erst der Amerikaner *La Perle* [5] etwa um das Jahr 1975 akzeptabel gemacht. Das Reaktionsschema läuft nach folgender Gleichung ab:

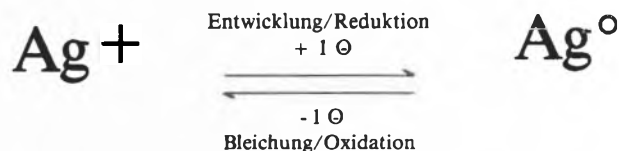


Wirtschaftlich interessant könnte die Methode lediglich für Sammelstellen, Abholstellen und Aufkäufer verbrauchter medizinischer Fixierbäder (Röntgenfixierbäder) sein.

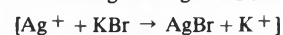
3. Die Aufoxidation von Bleichbädern

3.1 Die Theorie der Bleichung

Der Bleichvorgang ist ein Oxidationsvorgang, der unter Abgabe von Elektronen verläuft.



Bleichmittel sind also Oxidationsmittel. Und zwar besorgt die Umwandlung des metallischen Silbers in ionisches Silber als herkömmliches Bleichagens das Kaliumhexacyanoferrat(III) oder nach der alten Bezeichnung das Kaliumferricyanid (= Rotes Blutlaugensalz).



3-wertiges Eisen oxidiert das metallische Silber zu ionischem Silber und reduziert sich dabei zu 2-wertigem Eisen. Um die Bleichungsgleichung jedoch vollständig verlaufen zu lassen, müssen auch die in der Lösung vorhandenen Bromionen in die Gleichung mit einbezogen werden. Summiert man die beiden Vorgänge miteinander, so erhält man als Summation rotes Blutlaugensalz + metallisches Silber + Kaliumbromid = Silberbromid und gelbes Blutlaugensalz. Da sich die eigentliche Bleichung in der Filmschicht abspielt, ist auch kein ionisches Silber in der Lösung nachweisbar. Das ist der Grund dafür, dass man auch kein Silber aus der Lösung eines verbrauchten Bleichbades herausholen bzw. herauselektrolysieren kann. Wir verstehen nun die Wiederauffrischungsübersicht (Seite 357 oben rechts), wonach sich ein verbrauchtes Bleichbad nicht entsilbern lässt.

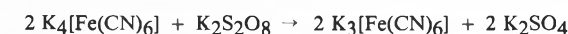
Weil durch diesen Vorgang der Oxidation aus metallisch-schwarzem Silber weisses Silberhalogenid gemacht wird, hat man aus der Färbersprache den Ausdruck «Bleichen» [6] gewählt, aus etwas Dunklem etwas Helles machen. Der Bleichvorgang ist ein diffusionskontrollierter Vorgang, der begrenzt wird durch die Durchdringungsrate und nicht durch die Höhe der chemischen Reaktionsteilnehmer.

3.2 Die Theorie und Praxis der Aufoxidation

Die Aufoxidation verbrauchter Bleichbäder kann nach vielerlei Methoden vor sich gehen: mit Hilfe von Kaliumperoxodisulfat, mit Wasserstoffperoxid, mit Ozon, mit Hilfe von flüssigem Brom oder auch mit elektrischem Strom. Jede Methode hat ihre Vor- und Nachteile und wird dementsprechend nach dem gegenwärtigen Stand der Technik und nach der Verfügbarkeit der Materialien in Deutschland, Europa und Übersee unterschiedlich gehandhabt.

3.2.1 Das Verfahren mit Kaliumperoxodisulfat

Diese Substanz ist überall leicht verfügbar und deshalb wird dieses Verfahren von deutschen Kopierwerksleitern und in Europa am meisten angewandt.



Der Nachteil des Verfahrens jedoch ist, dass nach oft wiederholter Aufoxidation das spezifische Gewicht der Lösung ansteigt infolge Anreicherung von Kaliumsulfat. Dadurch vermindert sich die effektive Bleichrate. Die Sulfatanreicherung kann so weit gehen, dass in abgeschalteten Maschinen während Stillstandszeiten das Sulfat auskristallisiert, sich auf den Rollen und Transportschnecken absetzt und den Film zerkratzt.

Das muss vermieden werden. Deshalb werden in der Praxis ca. 80% aufoxidiertes Bleichbad und 20% sulfatfreien Frischansatzes zusammengemischt und in dieser Form als Regenerator wiederverwendet.

Man hat deshalb nach einer Ausweichmethode gesucht und diese auch in der Verwendung des erheblich billigeren Natriumhexacyanoferrat (II) gefunden. Als Umsetzungsprodukt erhält man dann Natriumsulfat, das eine bessere Wasserlöslichkeit als Kaliumsulfat besitzt und die Gefahr der Schneckenverkrustung vermindert.

Und zwar unterscheiden sich die Löslichkeiten beider Sulfate folgendermassen: Kaliumsulfat = 11 g/100 g Wasser, Natriumsulfat = 20 g/100 g Wasser.

Diese Methode ist bekannt geworden als 2. Methode ME-4-Bleichbad [7]. Die folgende Reaktionsgleichung zeigt uns den Ablauf der Reaktion:



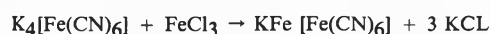
Jedoch ist diese Methode nur wirtschaftlich bei einer Entwicklung von 2 Mio. Meter 35 mm-Film. Das ist etwa die Jahresdurchsatzmenge eines mittleren Kopierwerkes.

Berliner Blau und Preussisch Blau

Ein verbrauchtes Bleichbad ist infolge der nebeneinander vorliegenden zwei- und dreiwertigen Eisenionen dunkelblau bis tiefschwarz gefärbt. Dabei unterscheidet man lösliches Berliner Blau von unlöslichem Berliner Blau. Auch Turnbullsblau ist im tiefdunkelgefärbten Bodenschlamm zusammen mit Gelatineabrieb enthalten.

$\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	lösliches Berliner Blau [(Kaliumeisenhexacyanoferrat(4-))]
$\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$	unlösliches Berliner Blau [Eisen(3+)hexacyanoferrat(4-)]
$\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$	Turnbulls Blau [Eisen(2+)hexacyanoferrat(3-)]

Die Entstehung des löslichen Berliner Blau der verbrauchten Bleichbadlösung kann man so formulieren:



Das unlösliche Berliner Blau findet sich ebenso wie Turnbulls-Blau im Bodenschlamm (engl. sludge) abgeschalteter Maschinen.

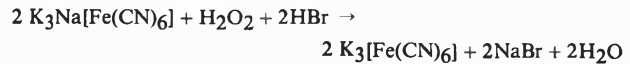
Lexika behaupten, dass je nach Verteilungsgrad, Wasser- und Kaliumgehalt für alle diese komplexen

*Die stöchiometrische Gleichung lässt sich nur erstellen, wenn man über dem Reaktionspfeil mittels KOH andeutet, dass diese Reaktion im alkalischen Bereich, nämlich bei pH 8,7 abläuft.

Eisencyanide unterschiedliche Namen existierten wie Preussisch Blau, Pariser Blau, Stahlblau, und es sich bei allen um eine lichtechte Malerfarbe handeln würde. *Schulzes* Farbstofftabelle [8] bietet unter Nr. 1436 eine Differenzierung in Formeln und Nomenklatur.

3.2.2 Das Verfahren mit Wasserstoffperoxid

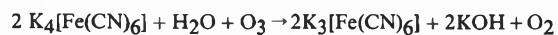
Den Ablauf der Reaktion kann man so formulieren:



Dieses Verfahren ist im Labor- und Versuchsstadium abgebrochen worden.

3.2.3 Das Verfahren mit Ozon

Die Wiederauffrischung mittels Ozon nach der folgenden Gleichung,

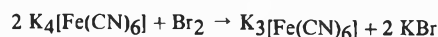


die zwar teuer ist, hat jedoch zwei Vorteile: sie erzeugt erstens keinerlei chemische Beiprodukte, und sie hat zweitens einen günstigen Einfluss auf die Abwasserbehandlung. Amerikanische Autoren [9] haben festgestellt, dass sowohl der chemische als auch der biologische Sauerstoffbedarf in den Abwasserrückhaltebecken um etwa 80% zurückgeht.

Der einzige Nachteil ist, dass Ozon schwer beschaffbar ist bzw. umständlich mit einem aufwendigen Ozon-Generator gearbeitet werden muss.

3.2.4 Das Verfahren mit Brom

Dieses Verfahren verläuft nach folgender Reaktionsgleichung:

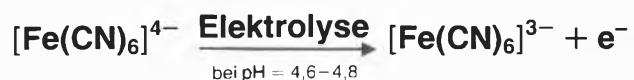


und es ist im Prinzip die eleganteste Methode, weil bei der Reaktion gleich das im Bad sowieso benötigte Kaliumbromid entsteht.

Seit Jahren läuft dieses Verfahren reibungslos beim Zweiten Deutschen Fernsehen in Wiesbaden [10]. Dabei werden die Bromdämpfe mittels eines Strahlsaugers in das Bleichbad hineingesaugt. Elegant auch deswegen, weil gleichzeitig dadurch der pH-Wert und das Redoxpotential gesteuert werden können. Mit 200 ml Brom können 100 l verbrauchtes VNF-1-Bleichbad aufoxidiert werden.

3.2.5 Das Verfahren mit elektrischem Strom

oder auch die elektrolytische Reoxidation oder Wiederauffrischung.



Die Voraussetzung für das Funktionieren [11] dieser Elektrolyse ist, dass zunächst ausreichend Bromidionen im Bad vorhanden sind, dass im Kathodenraum normales Wasser als Elektrolyt, der den elektrischen Strom leitet, vorliegt. Und dass drittens eine Gefäss-

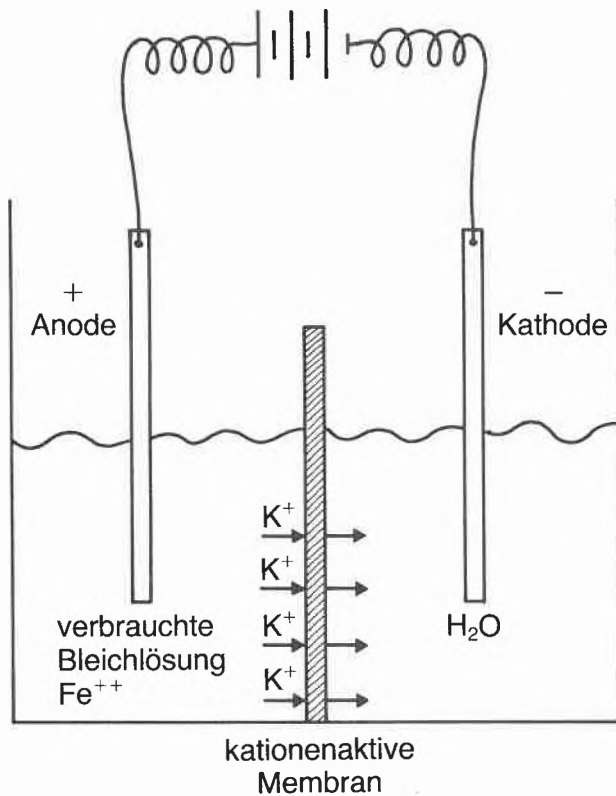


Abb. 8: Die elektrolytische Reoxidation mit Hilfe von Eternit-Zellen

konstruktion gefunden wurde, die eine halbdurchlässige, kationenaktive Membran enthielt, die positiv geladene Kaliumionen durchliess. An dieser dritten Voraussetzung wäre das Verfahren fast gescheitert. Man fand schliesslich Eternit als hierfür geeignetes Material. Den Ablauf der Anoden und Kathodenreaktion studieren wir dabei an einer zunächst theoretischen Zeichnung (siehe Abb. 8).

Im Anodenraum befindet sich die verbrauchte Kaliumferrocyanidlösung, und es läuft unter Stromfluss im bromidhaltigen verbrauchten Bleichbad folgende Reaktion ab: Zunächst stabilisiert sich das Bromidion unter Elektronenabgabe zum Brom. Dieses Brom oxidiert das zweiwertige Eisen im Ferrocyanid-Komplex zu dreiwertigem Eisen. Dabei wird wieder Bromid gebildet, das wieder in den Kreislauf zurückfliesst. Wir können deshalb diese elektrolytische Reoxidation eigentlich auffassen als eine spezielle Form der Brom-Oxidation.

Im Kathodenraum zersetzt sich unter Stromfluss das Wasser in Wasserstoffgas und OH-Ionen. Diese OH-Ionen verbinden sich mit den durch die halbdurchlässige Wand hindurchgewanderten Kaliumionen zu Kalilauge, so dass der KOH-Gehalt langsam bis auf 10% ansteigt. Eine höhere Konzentration wirkt für den Ablauf der Reaktion schädigend, so dass ein Teil der KOH-Lösung ins Abwasser abgelassen werden und durch Frischwasser, d.h., durch frische Elektrolytlösung wieder ersetzt werden muss. Das entstehende gefährliche Wasserstoffgas wird katalytisch zu Wasser

verbrannt. Der Katalysator ist dabei Palladium; man spricht auch von einer *katalytischen Kaltverbrennung*.

Diese elektrolytische Wiederauffrischung funktioniert nur bei einem Gevaert-Kinefilm-Bleichbad. Bei einem entsprechenden Kodak-Bleichbad stört das im Bad enthaltene Polyethylenglycol 1500, das das Diaphragma verstopft.

In der Praxis haben wir es mit einem 20-30 cm hohen Kunststoffgefäss zu tun (Abb. 9), welches innen mit einem widerstandsfähigen Metall ausgekleidet ist. Als Kathode wird ein Chromitstahl verwendet, als Anode wieder ein Graphitstab, wie wir es schon von der elektrolytischen Umlaufentsilberung (Abb. 7) her kennen. Dieses elektrolytische Wiederauffrischungsverfahren wird beispielsweise beim Saarländischen Rundfunk und beim Südwestfunk Baden-Baden mit gutem Erfolg praktiziert.

4. Die Wiederauffrischung von Bleichfixierbädern

4.1 Allgemeines

Es ist eingangs erläutert worden, dass der Name Bleichfixierbad durch Zusammenziehung und Vereinigung der beiden Bäder Bleichbad und Fixierbad entstanden ist. Diese Vereinigung war durchaus nicht selbstverständlich, denn ein Bleichbad ist ein Oxidationsmittel und ein Fixierbad hat reduzierende Eigenschaften. Diese beiden antagonistischen Wirkungen schienen das Nebeneinanderbestehen der beiden Lösungen (Bleich- und Fixierlösung) in ein und demselben Bad auf Zeitdauer zu behindern.

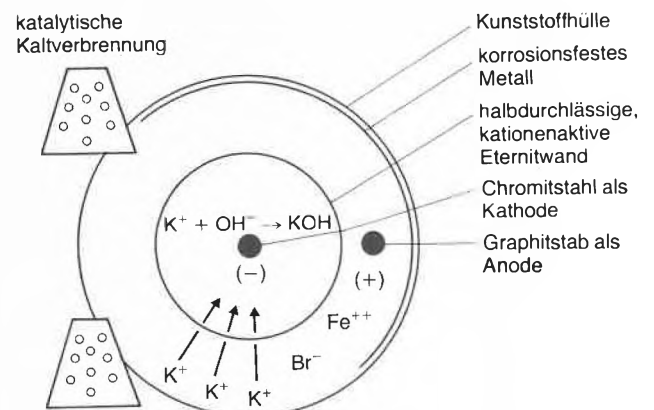
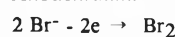
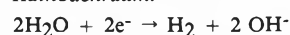


Abb. 9

Anodenraum: (+)



Kathodenraum: (-)



Tatsächlich vereinigt auch der Farmer'sche Abschwächer rotes Blutlaugensalz und Natriumthiosulfat zum Bleich- und Fixiervorgang in einem Bad, aber dieses Bad ist nicht lange haltbar und beständig. Je nach Gewichtsanteil beider Bestandteile zerfällt es bereits nach einer halben bis einer Stunde. Es kam nun darauf an, eine der beiden Komponenten in seiner Reaktionsfähigkeit zu schwächen, wollte man die Beständigkeit eines modern-konzipierten Bleichfixierbades erhöhen.

Diese Arbeiten gehen zurück auf die Wolfener Vorkriegslaboratorien und sind das Verdienst von *Wilhelm Schneider* [12] und seiner Mitarbeiter, denen es gelang, das Oxidationspotential des dreiwertigen Eisens durch Komplexbildung mittels einer Dicarbonsäure herunterzusetzen. Am 28. November 1944 bekamen sie ihre Erfindung patentiert.

Solche Carbonsäure mit 2 und mehr Carboxylgruppen können sein: Fumarsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Diglycolsäure, Amino-triessigsäure, Ethylen-diamintetraessigsäure u.a. In der Praxis hat jedoch nur das entsprechende EDTA-Salz Verwendung gefunden.

Es ist Ethylen-diamintetraessigsäure Natriumeisen(III)-Salz oder in der abkürzenden Sprache der Kopierwerksleiter EDTA.Na.Fe(III).xH₂O.

Der pH-Wert eines solchen Blix-Bades, wie wir der Einfachheit halber sagen wollen, sollte um pH = 7 herum liegen. Auch bei einem pH-Wert von 9 würde noch eine Bleichung funktionieren, aber die Reaktionsgeschwindigkeit wäre zu langsam.

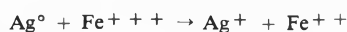
Da die Bleich- und Fixierwirkung relativ niedrig ist, ist die Anwendung dieses Salzes nur auf silberarme Fotomaterialien beschränkt, also nur auf Farbpapier, wie die folgende Tabelle zeigt:

	Silbergehalt in g/m ²
Farbumkehrfilm	7- 8
Farbnegativfilm	12-15
Farbduplikatfilm	
a) Umkehrduplikatfilm	7- 8
b) Negativduplikatfilm	12-15
Farbpapier	2- 3

Durch die Doppelfunktion des Blix-Bades sind bei der Auffrischung auch jeweils zwei Arbeitsgänge durchzuführen. Erstens die Entsilberung und zweitens die Aufoxidation.

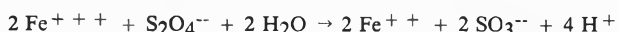
4.2 Die Entsilberung von Bleichfixierbädern

Eine direkte elektrolytische Entsilberung ist nicht möglich, weil das zum Teil noch vorhandene dreiwertige Eisen das bereits abgeschiedene Silber wieder auflösen würde nach der Gleichung:



Deshalb wird mittels eines billigen Reduktionsmittels

eine Reduktion Fe⁺⁺⁺ zu Fe⁺⁺ vorgenommen nach der Gleichung:



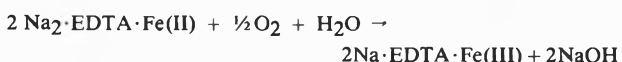
Erst wenn alles Fe⁺⁺⁺ reduziert worden ist, kann es zur Silberabscheidung an der Kathode kommen. Theoretisch, und vom Silber her als Reduktionsmittel bekannt, käme auch Natriumborhydrid als Reduktionsmittel in Betracht. Vom wirtschaftlichen Standpunkt her ist es jedoch zu teuer.

Soll die Silberrückgewinnung mit Hilfe der Eisenwol-lepatrone vorgenommen werden, ist es erst recht erforderlich, das Fe⁺⁺⁺ zu reduzieren. Der Grund dafür, den wir bereits in Abschnitt 2.1.3.1 erläutert haben, ist, dass das durch die Patrone durchfließende Bleichmittel für die Eisenwolle selbst eine Erschwernis darstellt, indem es sie verbraucht.



Entsilberung und anschließende Aufoxidation kann nun, wie im Prinzip bereits unter 3.2.3 erläutert, in einem geschlossenen Kreislaufverfahren vor sich gehen. Weil wir es hier nur mit einem schwachen Oxidationspotential des dreiwertigen Eisens zu tun haben, genügt auch die schwache Oxidationskraft des Luft-sauerstoffs (anstelle von Ozon), um die Oxidation durchzuführen. Wir klappen dazu den Kreislauf von Abb. 2 auseinander und sehen nun alle Stufen der Wiederauffrischung [13] — Reduktion, Entsilberung, Aufoxidation — nebeneinander vor uns (Abb. 10).

Die Darstellung der Wiederaufoxidation durch eine chemische Gleichung kann auf vielerlei Weise vor sich gehen. Die einfachste ist:



5. Der neue Trend zur Trennung des Bleichfixierbades in Bleichbad und Fixierbad

Seit 2-3 Jahren erfreut sich eine maschinell neu konzi-

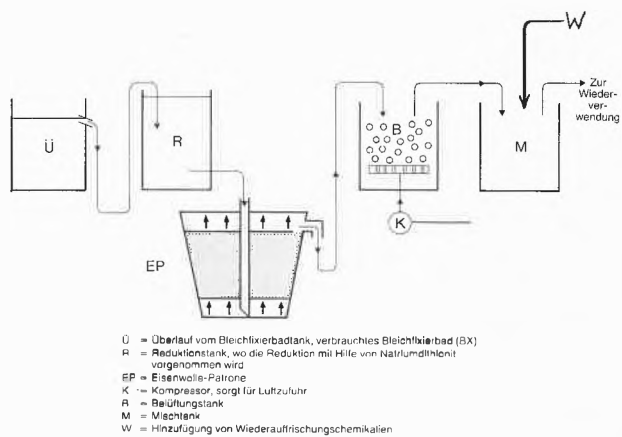
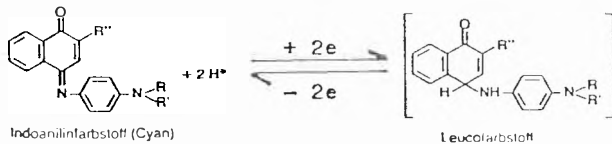
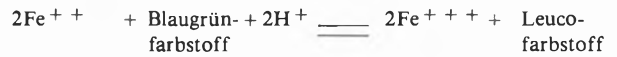


Abb. 10

pierte Methode der Trennung von Bleichfixierbad in Bleichbad und Fixierbad bei den Papierentwicklungsanstalten steigender Beliebtheit. Diese Methode ist von einer amerikanischen Firma kreiert worden und bringt dreierlei Vorteile. Man erzielt eine noch höhere Bleichrate, man umgeht mit einer solchen Trennung das lästige Leuco-Cyanfarbstoff-Problem und die Silberabscheidung ist besser beherrschbar.



Produktbezeichnung	Löslichkeit
EDTA · Na · Fe (III)	9 g/100 g Wasser
EDTA · NH ₄ · Fe (III)	25 g/100 g Wasser

Abb. 11

Die ersten beiden Aussagen sollen näher erläutert werden.

Der im Farbentwicklungsbad gebildete Blaugrünfarbstoff wird durch die Ferro-Stufe des verbrauchten Bleichfixierbades zur Leucostufe reduziert (siehe Gleichung Abb. 11):

Wir haben es bei diesem Vorgang mit einer Gleichgewichtsreaktion zu tun, die wir nach links verschieben

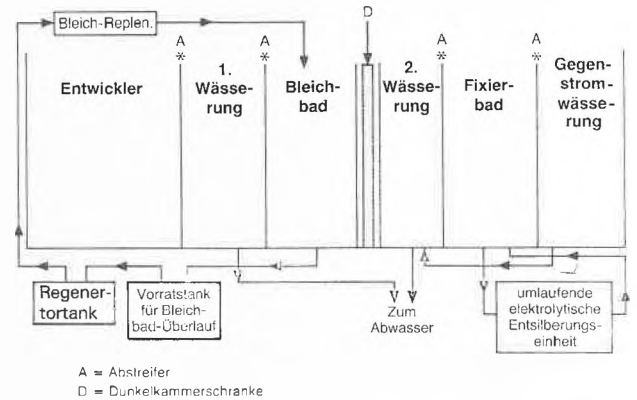


Abb. 12: Auftrennung eines Zweibad-Bleichfixierbad in Bleichbad und Fixierbad mit Zu- und Abläufen und Kreislauf-Mechanismen

<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	EDTA · Na · Fe(III)	EDTA · NH ₄ · Fe(III)
<input type="text"/>	Farbentw.	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	Stopp-Fix.	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	Bleichung	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	Härte-Fixierg.	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	Pufferungsbad.	<input type="text"/>		
P-122	beides Fünfbad-Prozesse EP + C CP-5		Dreibad-Prozess (wie z.B. EP + 3 ^(*) oder 85-Dreibad)	Zweibad-Prozess (wie z.B. EP + 2 oder AP-87/AP-92)
1962	1966	1970	1971	1976
			^(*) Enthält erstmals ein BX-Bad, das auf Lizenz von Agfa-Gev. beruht. Resultat der Erfindung von Wilhelm Schneider von 1944. Ferricyanid ist hier wegen der Abwasserreinhaltung nicht mehr enthalten.	

Abb. 13: Die historisch-technische Entwicklung der Papierprozesse

können, wenn wir den Eisen(III)-Anteil erhöhen. Wie aber kann man in der Praxis diesen Anteil erhöhen? Durch Austausch des schwerer löslichen Natriumsalzes gegen das leichter lösliche Ammoniumsalz. Das Ammoniumsalz, wie die darunterstehende Tabelle zeigt, hat eine fast 3-mal grössere Wasserlöslichkeit und man bekommt nun ca. 120 g gelöst ins Bad statt bisher nur ca. 40 g. Wenn dann der Salzanteil des Thiosulfats (durch maschinelle Trennung in Bleichbad und Fixierbad, siehe Abb. 12) abermals durch $\text{EDTA}\cdot\text{NH}_4\cdot\text{Fe(III)}$ -Salz ersetzt wird, wird klar, wie die Erhöhung der Bleichrate zustande kommt. Dieser Wechsel vom Natrium- auf das Ammoniumsalz fand beim Übergang vom Dreibad zum Zweibad-Prozess statt, entsprechend der Abb. 13.

6. Schlussbemerkung

Zum historischen Verständnis der gewachsenen Prozesstechnik

Stellt man sich die Frage, warum in den 50er und 60er Jahren das Bleichfixierbad als Fortschritt und heute wieder seine Trennung propagiert und als weiterer Fortschritt dargestellt wird, so kann man die Antwort nur in der historischen Entwicklung der Farbpapierverarbeitung sehen.

Um seinerzeit den Foto-Drogisten, die damals ja die Entwicklung noch selbst in Dosen und Schalen vornahmen (Tanks kamen am Ende dieser Entwicklungsperiode dazu), «schmackhaft» zu machen, d.h., eine analoge Bäderzahl für Schwarzweiss- wie für Colorverarbeitung zu schaffen, war die Zusammenfügung des Bleich- und Fixierbades der einzig technische Weg.

Mit dem Übergang auf maschinelle Verarbeitung in schnellen Durchlaufmaschinen (Fotofinisher) konnte das Bleichfixierbad als Rationalisierungsmaßnahme gut plausibel gemacht werden. Heute jedoch, wo Faktoren wie Silberrückgewinnung, Abwasserbeseitigung und Einsparung von Chemikalien im Vordergrund stehen, sind durch die Trennung wieder in zwei Bäder diese Arbeitsschritte leichter beherrschbar.

Literaturverzeichnis

- 1 Merck-interne Druckschrift 9/6201/1.5/380.
- 2 W. Jaenicke u. Mitarb.: Photogr.Korresp. 7, 102 (1963).
B. Krauß: MFM Moderne Fototechnik 1979, 176.
- 3 A. Green: Journ. of SMPTE 86, 478 (1977).
- 4 F.H. Pollard u. Mitarb.: J. Chrom. 15, 518-532 (1964).
- 5 R.L. La Perle: Journ. of SMPTE 85, 206-216 (1976).
- 6 Römpps Chemie-Lexikon, 7. Auflage, Franck'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart 1972, 384.
- 7 P. Glafkides: Chimie et Physique Photographiques, 4. Auflage, Publications Photo-Cinéma Paul Montel, Paris 1976, Seite 758.
- 8 Schulz, Farbstofftabellen, Akad. Verlagsges. Leipzig, (1931) Nr. 1436.
G. Jander und E. Blasius: Lehrbuch der analytischen u. präparativen anorganischen Chemie, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 10. Auflage 1973, S.222.
- 9 L.G. Daignault: J.Appl.Photoeng. 3, 393 (1977).
- 10 G. Henn und U. Lohmann: Fotohändler 1974, mündl. Mitteilg. v. Herrn Hans Fillinger, ZDF-Wiesbaden am 6.4.1982.
- 11 G. Vanreusel, M. de Ramaix und R. Vanhorebeek: Journ. of SMPTE 86, 15 (1977).
- 12 DRP 866605 (1944) W. Schneider, R. Brodersen.
- 13 Merck-interne Druckschrift 23/5416/0.75/1179.



Gustav Crawack

Chemiestudium 1951-1957 an der Universität Greifswald. Diplomarbeit aus der Kohlehydratchemie, publiziert in Liebigs Ann. Chem. 648 u. 651, (1961/1962). Seit 1963 bei der Firma E. Merck Darmstadt tätig, ab 1971 zuständig für die Technische Beratung des Einsatzes von Farbentwicklern u.a. Fotochemikalien.

Das besondere berufliche Interesse gilt neuem Engineering in der Fotobranche. Mitarbeit im Fachausschuss für Film- und Kinotechnik (FAKI). Verheiratet, 4 Kinder. Privat liegt das Interesse, wenn die familiären, beruflichen und finanziellen Belange es zu lassen, seit 15 Jahren beim Tauchsport mit Gerät, von dem Ärzte und Fachleute behaupten, dass man ihn — wenn das Herz es mitmacht — bis ins Alter ausüben kann.

Teneur en Mercure des Poissons des lacs Suisses, 1973-1979

P.-Y. Favarger

Institut F.-A. Forel, Université de Genève, CH-1290 Versoix

Abstract

The mercury contamination of fish from 12 Swiss lakes has been studied on the basis of 4300 analyses.

After elimination of biologically atypical fish, the comparison between mean concentration values leads to the following conclusions:

Fish coming from 10 of the lakes is weakly or not contaminated. The other two lakes show a moderate contamination; in Lac Léman the mean values for the fresh-water perch (*Perca fluviatilis*) dropped from 380 ppb in 1973 to 140 in 1979, and in Lac de Bièvre they increased from 160 in 1973 to 240 in 1977.

The concentrations of Hg increase in the order *Coregonus* sp. — *Perca fluviatilis* — *Rutilus rutilus* — *Lota lota*.

I. Introduction

Le mercure est un élément bien connu, présent en faibles quantités dans la plupart des roches et des sols à l'état naturel. Très utilisé industriellement et commercialement, ce métal lourd est en outre introduit dans l'environnement par diverses activités humaines. La plus grande partie du mercure adhère aux petites particules sédimentaires et se dépose au fond des rivières et des lacs où il est transformé en composants solubles par des mécanismes bactériens et physico-chimiques [1]. Il en résulte principalement une production de mono- et de diméthylmercure; ce dernier, plus volatil, gagne facilement l'atmosphère. L'absorption du méthylmercure par les poissons peut se faire directement au niveau des branchies ou lors de l'ingestion des organismes composant leur alimentation. L'élimination du mercure étant très lente, il s'accumule peu à peu et sa concentration augmente progressivement.

A la suite des intoxications collectives qui eurent lieu au Japon dès 1953, on connaît bien depuis le début des années 60 les très graves conséquences d'une consommation très spécialisée en poisson contaminé par le mercure [2]. En Suisse, on ne se souciait guère jusqu'à un passé relativement récent de l'empoisonnement possible de nos écosystèmes; cependant, grâce à l'examen de la colonne sédimentaire, on sait aujourd'hui que la concentration de ce métal dans la région Nord-lémanique était très supérieure en 1940-1950 à ce qu'elle ne fut jamais par la suite [3]; il semble pourtant qu'elle ne dépassa pas une petite fraction de la pollution ayant atteint les régions sinistrées du Japon et qu'aucun effet pathologique n'ait été constaté sur les Suisses amateurs de poisson.

La moitié des résultats présentés ici ont déjà donné lieu à différents rapports internes concernant les campagnes 1975 à 1979 [4]. La première d'entre elles avait été entreprise à la suite d'une étude de GEOLEM publiée en 1974 [5] faisant état de teneurs en mercure alarmantes dans les sédiments du Rhône. Grâce au soutien de l'Office fédéral de la protection de l'environnement (OFPE) il a été pos-

sible d'étendre ces études à d'autres lacs suisses et également d'analyser des poissons d'espèces différentes d'une manière plus systématique.

Les résultats de ces cinq campagnes ont été complétés par les données disponibles et utilisables d'autres laboratoires que nous avons pu rassembler, déjà utilisées pour la plupart dans d'autres publications [6, 7, 8]. Le présent article résume les quelque 4000 résultats de teneurs en mercure et tient compte non seulement des aspects géographiques mais aussi de l'évolution dans le temps entre 1973 et 1979. Il constitue la version condensée d'un rapport rédigé en 1981 pour le compte de l'OFPE, que l'on peut consulter auprès de cet Office¹ ou directement à l'institut F.-A. Forel. Le rapport contient la liste détaillée de tous les résultats bruts.

II. Méthodes

1. Pêche et partie biologique

Le choix des poissons, pêchés au filet par des professionnels, a été effectué de manière à obtenir pour chaque lac une représentation suffisante des espèces les plus consommées et/ou les mieux à même de fournir une indication sur la contamination du milieu (tableau 1). Le choix des organes analysés s'est presque toujours limité au muscle blanc (filet) qui est, à de rares exceptions près (notamment le foie de Lotte) l'unique partie consommée.

Les paramètres biologiques suivants sont ensuite déterminés selon des méthodes classiques [9]: espèce, longueurs du corps et totale, poids brut, sexe, degré de maturité, âge² et, dès 1978, poids éviscéré. Le prélèvement de musculature est effectué dans la moitié arrière d'un filet, partie la plus accessible, l'emplacement n'ayant pas d'influence discernable sur le résultat en mercure. On le congèle à -30°C, les portions destinées à l'analyse étant ensuite découpées sans décongélation juste avant le traitement chimique.

2. Partie chimique

La minéralisation a lieu dans des réacteur en Téflon cylindriques (bombes basse-pression), parois 4 mm, diamètre intérieur 44 mm, capacité 50 ml et couvercle

¹ Office fédéral pour la protection de l'environnement, Hallwylstrasse 4, 3003 Berne

² Mesure réalisée par scalarimétrie par les services du Dr. H. Geiger, Kastanienbaum/LU (EAWAG)

vissant étanche. Les mélanges d'acides suivants sont utilisés (V/V, pureté analytique):

(a) H_2SO_4 96-98% : HNO_3 65% 4 : 1

(b) HClO_4 70% : HNO_3 65% 3 : 7

Introduire dans le réacteur 0.5 à 1 g d'échantillon brut (humide) et 5 ml de mélange (a). Refermer soigneusement et chauffer 14 heures à 100-105° C (étuve). Refroidir à 0-5° C, ajouter 5 ml de mélange (b), refermer et chauffer à nouveau 14 heures à 100-105° C.

Une autre méthode de minéralisation a également été utilisée au début de notre étude [10]: chauffage à 150-155° C de 0.2 à 0.3 g d'échantillon dans 2 ml de HNO_3 70% pendant 2 heures, en tube Pyrex scellé. Ces deux méthodes ont la même efficacité (fig. 1) mais la seconde donne des résultats beaucoup plus dispersés, sans doute à cause du manque de représentativité de la trop petite prise.

Analyse. Après dilution à 100 ml du minéralisat, le mercure est dosé par absorption atomique en vapeur froide [11] au moyen d'un spectromètre *Coleman-Perkin-Elmer MAS-50*. Dans le muscle de Perche, l'écart-type lorsqu'on répète l'analyse est inférieur à 5% (ou 10 ppb pour des teneurs faibles), à condition d'effectuer des prises de 1 g. L'analyse est effectuée à double. Elle est répétée si l'écart à la moyenne dépasse 10% (relatif) et 15 ppb (absolu) jusqu'à ce que les trois quarts des résultats respectent ce critère.

Les *résultats* sont exprimés en ppb (μg par kg de poids humide). Limite de détection pour 1 g: 30 ppb (1975-1976) puis 10 ppb (dès 1977).

3. Traitement des données

Les dosages effectués à l'institut F.-A. Forel, enregistrés annuellement sur ordinateur de 1975 à 1979 ont été complétés par ceux des sept autres laboratoires. La banque de données ainsi obtenue comprend 4283 résultats de mercure accompagnés chacun par 2 à 18 autres variables numériques (ou numériquement codées): paramètres biologiques, géographiques, etc. Comme on peut le constater au tableau II, la plupart des laboratoires ont limité l'étude biologique à la pesée des poissons.

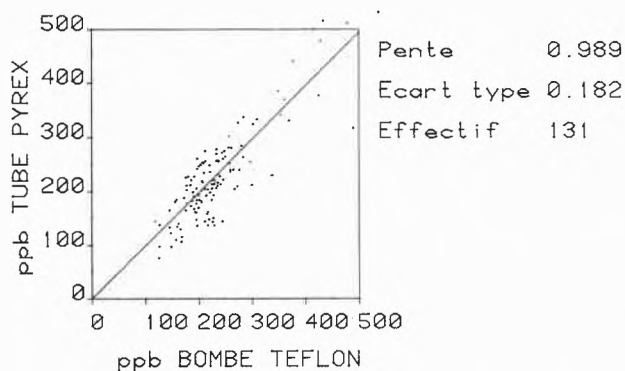


Fig 1: Comparaison de l'efficacité des deux techniques de minéralisation

Tableau 1: Répartition des espèces selon les lieux et dates de pêche

Lacs	Espèces	Perche	Coréogones													
			Féra	Alheli, Bondelle	Paillé + Lavaret	Gardon, Vengeron	Loite	Brochet	Tanche	Omble Chevalier	Truite de lac	Brême	Divers			
Léman	73	56	1			1	3									
	74	34	1	2		31	33	4	2	1						1
	75	496	4			186	91	3	4	8	1			3		10
	76	197	3			96	139	4	3	2	6					3
	77	164				24	82									
	78	199				24	84	2			6					
	79	122					34							1		1
	Joux	73	5													
76		39	110						1							
Neuchâtel	73	16														
	76	148														
Morat	76	151														
	Bienne	73	25													
		74	25													
		75	25													
77	130	101														
Thoune	77		100													
	Brienz	77		99			1									
4 Cantons	79			150												
	Zoug	79			150											
Zurich	78	152														
	Greifensee	78	24				22									
Walensee	73	25														
	74	25														
	75	25														
	78				49		23									

Il convient ensuite de diviser ces données selon l'espèce, le lieu ou la date de pêche en un certain nombre de sous-populations. Dès lors, les différences éventuelles de contamination peuvent être testées statistiquement; il est cependant préférable d'augmenter la puissance des tests en commençant par éliminer certains effets perturbateurs dus à l'imperfection de l'échantillonnage. Deux méthodes permettent d'atteindre ce résultat: A) La corrélation entre le mercure et une variable biologique ordinaire ou continue est examinée pour chaque population en utilisant les paramètres des droites de régression. Dans l'exemple choisi (fig. 2), l'âge ne permet pas de différencier les Perches mâles provenant des lacs de Zurich inférieur et supérieur; par contre, en fonction de la longueur totale ou du poids vidé, on constate que l'accumulation du mercure est deux à trois fois plus rapide dans le lac supérieur.

Cet exemple est particulièrement favorable puisque, au cours des deux campagnes pour lesquelles les régressions ont été effectuées, 64 des 89 coefficients de corrélation sont inférieurs à 0.5 et 10 seulement dépassent 0.8: la condition nécessaire (mais non suffisante) au succès d'une telle méthode est donc de disposer d'une information biologique complète sur les poissons étudiés. Ainsi, l'étude comparative des lacs de Zurich inférieur et supérieur échoue si les femelles ne sont pas éliminées, ce sexe présentant une très forte dispersion des résultats (ce phénomène a aussi été constaté dans d'autres lacs et avec d'autres espèces).

Pour ce travail, l'insuffisance des déterminations biologiques limite l'intérêt de la méthode (A).

B) On peut également «normaliser» les populations à étudier en appliquant une sélection basée sur une variable biologique. L'âge semble donner à ce sujet les meilleurs résultats [7] et nous l'avons utilisé lors des études partielles précédentes [4]. Sa fréquence de détermination est cependant insuffisante ici (voir tableau 2) et il est préférable de s'adresser au poids total. La longueur ou le poids vidé auraient probablement été plus favorables à fréquence de détermination égale.

Avec les limites choisies (poids total moyen diminué, puis augmenté de la moitié de son écart-type: voir tableau 3), on élimine un maximum d'individus atypiques tout en conservant un effectif suffisant (le rejet théorique pour une variable distribuée normalement est de 62%). Le désavantage de cette méthode est qu'elle provoque parfois l'élimination de la quasi-totalité d'une sous-population. Ainsi, seuls 11 des 150

Tableau 2: Fréquence des principaux paramètres biologiques

Paramètre:	espèce	poids total	longueur totale	âge	sexe
Effectif:	3916	3829	2997	2223	2171

Tableau 3: Critères de sélection sur le poids total

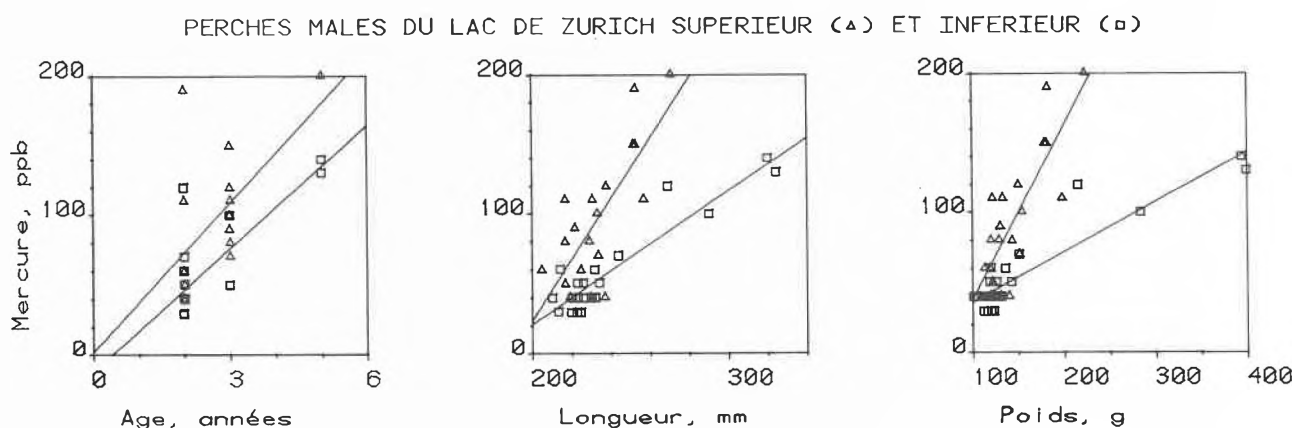
Espèce	Limites (g)	Effectif initial	Effectif final	Proportion rejetée
Perche	51-123	2061	1185	45%
Corégone	216-381	768	300	61%
Lotte	88-149	462	247	46%
Gardon	90-213	426	167	61%

Corégones du lac des Quatre Cantons satisfont au critère de sélection retenu pour cette espèce sans pour autant que la teneur moyenne en mercure ne soit affectée (son écart-type, par contre, diminue très considérablement).

III. Résultats

A. Corrélations entre le poids et la teneur en mercure

Le tableau 4 donne le résultat des régressions linéaires teneur en mercure en fonction du poids total pour toutes les populations de Perches, Corégones et Gardons. Rappelons que lorsque *cc* (le coefficient de corrélation) est élevé, *oo* (l'ordonnée à l'origine) représente la contamination initiale théorique et *p* (la pen-



Mercure en fonction de:	LAC DE ZURICH SUPERIEUR (N=20)			LAC DE ZURICH INFERIEUR (N=22)		
	Coeffi- cient de corrélacion	Pente	Ordonnée à l' origine	Coeffi- cient de corrélacion	Pente	Ordonnée à l' origine
Age	0.56	35.6	2	0.79	29.4	-12
Longueur totale	0.78	2.2	-412	0.93	1.0	-170
Poids vidé	0.81	1.2	-87	0.92	0.4	0

Fig. 2: Exemple d'une bonne corrélation entre le mercure et les paramètres biologiques: lac de Zurich inférieur (□) et supérieur (△)

te) le taux d'accumulation du mercure en ppb par gramme supplémentaire de poisson. Un cc proche de zéro aura pour conséquence de diminuer artificiellement p et d'augmenter oo jusqu'à lui faire prendre la teneur moyenne en mercure de la population considérée. Les renseignements que l'on peut tirer de ce tableau sont limités car plus de la moitié des coefficients de corrélation sont inférieurs à 0.4, mais certaines tendances sont discernables:

La contamination initiale (oo) des *Perches du Léman* diminue jusqu'en 1977 et augmente à nouveau en 1978. Le taux d'accroissement (p) des mêmes populations suit une évolution similaire mais décalée dans le temps (fig. 3) ce qui est logique car la contamination initiale mesurée par cette méthode reflète le début de la vie du poisson et la pente l'ensemble de cette vie. Les *Gardons* de ce même lac présentent un taux d'accroissement nettement plus fort que les *Perches*, malgré qu'il s'agisse de poissons réputés herbivores (contrairement aux *Perches* carnivores) et à croissance plus rapide.

B. Teneur en mercure des *Perches*, *Corégones*, *Gardons* et *Lottes*

Les comparaisons de moyennes effectuées dans ce chapitre concernent des populations réduites selon les critères de poids du tableau 3 à l'exception de quelques cas où cette sélection n'a pas pu être appliquée. Statistique utilisée: test de STUDENT; limite de signification retenue: 0.05.

1. Perche (*Perca fluviatilis*) du Léman entre 1973 et 1979

Plus de la moitié des *Perches* proviennent du Léman et les résultats se rapportant à ce lac méritent une interprétation séparée. On y distingue quatre zones d'influence principales selon le type de faciès géochimique des sédiments correspondants [12]:

- A Apports directs du Rhône
- B Apports plus lointains du Rhône
- C Apports de la Dranse de Thonon
- D Petit Lac

La fig. 4 indique les limites de ces zones et présente les concentrations moyennes en mercure de chaque sous-population concernée ainsi que celles des sédiments du Rhône en amont du lac [13,14]. On constate que l'évolution dans le temps de ces sédiments semble annoncer celle des *Perches*, avec une avance de l'ordre de deux ans. Les trois diminutions de teneur concernant l'ensemble du lac jusqu'en 1976 sont parfaitement significatives ainsi que la récente augmentation affectant la zone A, plus directement soumise aux modifications de teneur du Rhône. Sur le plan géographique cependant, aucune des fortes différences de teneur entre cette zone A et les trois autres régions du Léman n'est significative en 1978-1979.

Tableau 4: Régressions linéaires mercure en fonction du poids total

		n	cc	p	oo
Léman (P)	1973	56	0.16		
	1974	29	0.44	0.66	194
	1975	482	0.45	0.53	168
	1976	195	0.42	0.49	91
	1977	164	0.47	0.57	87
	1978	198	0.65	0.59	99
	1979	122	0.16		
Léman (G)	1975	186	0.63	0.72	150
	1976	95	0.09		
	1977	24	-0.39		
	1978	24	0.80	0.78	129
Neuchâtel (P)	1973	16	-0.12		
	1976	148	-0.10		
Morat (P)	1976	151	-0.14		
Joux (P)	1976	39	0.03		
Joux (C)	1976	110	0.64	0.08	16
Thoune (C)	1977	100	0.32	0.10	51
Brienz (C)	1977	99	0.03		
Bienne (P)	1973	25	0.53	0.81	131
	1974	25	0.30	0.54	108
	1975	25	0.53	1.69	116
	1976	0			
	1977	130	0.31	0.20	202
Bienne (C)	1977	101	0.36	0.26	89
Zurich (P)	1978	152	0.44	0.31	18
Greifensee (P)	1978	24	-0.03		
Greifensee (G)	1978	22	0.89	0.78	-105
	1973	25	0.26	0.44	33
	1974	25	0.67	0.54	11
Walensee (P)	1975	25	-0.22		
	1978	47	0.50	0.24	27
Walensee (G)	1978	23	0.46	0.21	49
Quatre Cantons (C)	1979	150	0.11		
Zoug (C)	1979	150	0.13		

Espèces: P = Perche, C = Corégone, G = Gardon

Paramètres: n = effectif, cc = coefficient de corrélation, p = pente, oo = ordonnée à l'origine
p et oo sont omis lorsque cc est inférieur à 0.2

2. Gardon ou Vengeron (*Rutilus rutilus*) et Lotte (*Lota lota*) du Léman

Ces deux espèces accusent également une baisse de teneur en mercure avec stabilisation à des valeurs relative-

vement basses dès 1975 (Gardons) ou 1976 (Lottes). Par rapport à la Perche, elles sont un peu plus contaminées en mercure: 1.3 fois pour le Gardon et 1.6 pour la Lotte.

3. Perche et Corégone (*Coregonus sp.*) de l'ensemble des lacs

La fig. 5 résume les teneurs moyennes en mercure de ces poissons pour l'ensemble des lacs suisses. Les calculs ont été effectués sur des populations de poids moyen à l'exception des quelques cas où le critère de sélection n'a pas pu être appliqué (rectangles blancs). Lorsque les domaines de confiance de deux populations se recouvrent, l'écart entre les deux moyennes n'est pas significatif. Ainsi par exemple si l'on prétend que les Corégones du Léman étaient plus contaminés en 1974 qu'en 1975, on court un risque de se tromper théoriquement supérieur à 5%.

Les Corégones sont surtout pêchés dans les lacs peu contaminés en mercure (les effectifs de ce poisson dans le Léman sont très faibles, voir tabl. 1) et accumulent beaucoup moins ce métal que ne le fait la Perche: lacs de Joux en 1976 et de Biemme en 1977.

La Perche a été étudiée sur plusieurs années dans cinq lacs dont quatre montrent une évolution dans le temps assez nette: entre 1973-74 et 1975-77 les teneurs ont augmenté dans le lac de Biemme de 160 à 240 ppb. Simultanément, elles baissaient dans trois autres lacs: 380 à 130 ppb dans le Léman, 350 à 100 dans le lac de Neuchâtel et 250 à 60 dans le lac de Joux.

Enfin, des teneurs très basses sont observées dans les Perches du Walensee (1973-75), du lac de Morat (1976) et du Greifensee (1978).

C. Autres espèces

Seules 8 des 18 espèces restantes présentent un effectif supérieur à 10. Sur la figure 6 qui regroupe les teneurs moyennes correspondantes, les rectangles noirs concernent les espèces pour lesquelles plus de la moitié des résultats proviennent du Léman. Ces petites populations sont peu représentatives (trop de gros individus et/ou résultats antérieurs à 1976) et la plupart des teneurs sont probablement surestimées.

D. Autres organes

367 analyses de mercure se rapportent à d'autres organes que le muscle. Comparée à la teneur musculaire des mêmes individus, la différence d'accumulation dans ces organes est souvent significative: ainsi, le foie de Perche (qui représente la moitié des dosages effectués sur ces autres organes) contient seulement 69% de la teneur mesurée sur le muscle, ce même rapport étant de 39% seulement pour le foie de Lotte et de 12% pour les oeufs de Perche. La différence de teneur n'est pas significative pour le foie de Brochet ou de Gardon, alors que les Truites de rivière et de lac, et surtout le Nase, présentent des concentrations hépatiques en mercure plus élevées.

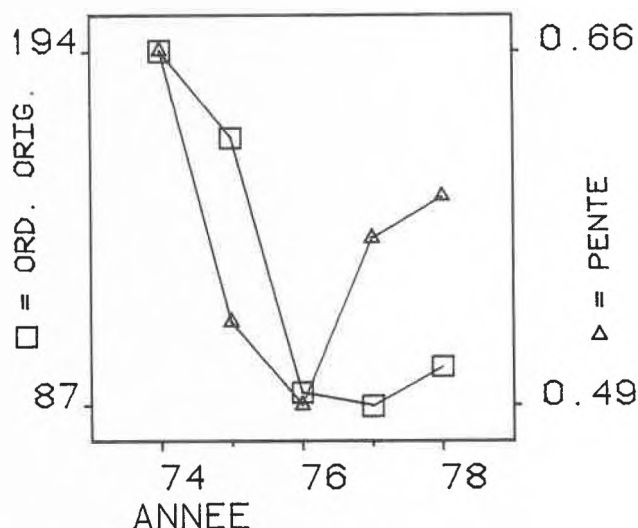


Fig. 3: Perches du Léman: évolutions comparées de la contamination initiale (ord. orig.) et du taux d'accumulation (pente)

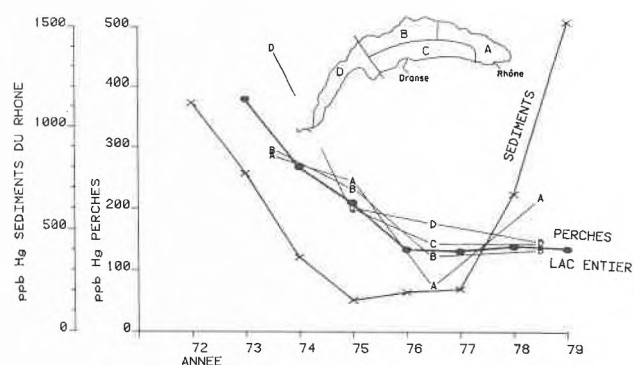


Fig. 4: Perches du Léman (51-123 g): teneurs selon les dates et les zones de pêche, comparaison avec les sédiments du Rhône

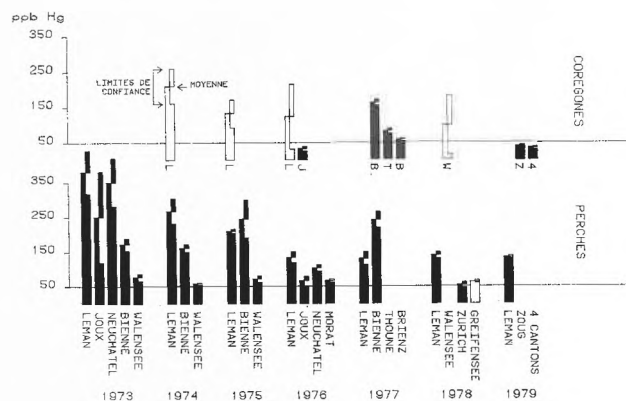


Fig. 5: Teneurs comparées des Perches (51 à 123 g) et des Corégones (216 à 381 g). 50 ppb = seuil de contamination

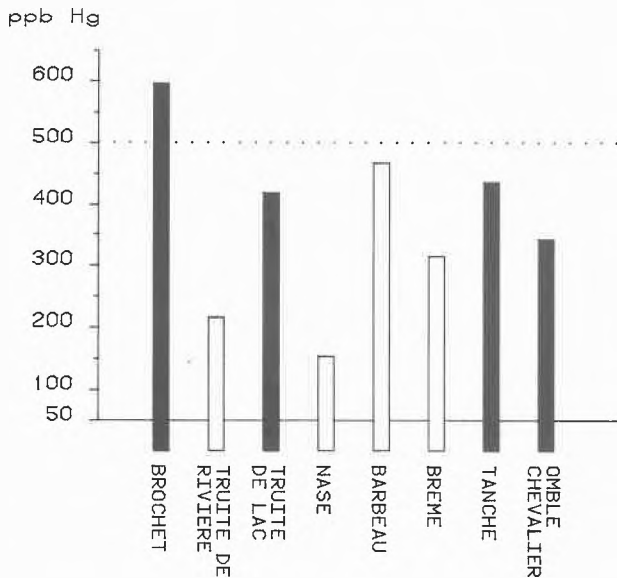


Fig. 6: Teneurs en mercure de 8 espèces d'effectifs réduits. 50 ppb = seuil de contamination, 500 ppb = limite légale supérieure

IV. Conclusions

L'étude de la contamination en mercure des poissons se heurte à de nombreuses difficultés lorsqu'il s'agit de l'appliquer de manière globale à un pays aussi diversifié que la Suisse. L'échantillonnage est primordial: par exemple, s'il est mal réparti dans le temps, on risque d'obtenir des populations d'effectifs importants dont tous les individus ont presque exactement le même profil biologique sans que celui-ci ne soit nécessairement représentatif.

La définition du meilleur paramètre biologique à mettre en relation avec la teneur en mercure n'est pas non plus aisée. Ainsi, la hiérarchie provisoire formulée en 1978 [4d] pour la validité respective de ces paramètres a-t-elle été presque complètement inversée l'année suivante [4e].

L'examen des corrélations entre le poids brut et le mercure permet de constater que l'accumulation de ce métal est plus rapide pour le Gardon que pour la Perche malgré le fait que les habitudes alimentaires de ces deux poissons eussent laissé supposer l'inverse: l'effet de chaîne trophique par lequel un poisson carnivore comme la Perche devrait être plus vite contaminé que le Gardon herbivore joue un rôle mineur et semble masqué par d'autres effets.

Pourtant, l'utilisation systématique des régressions linéaires est impossible en raison de la qualité insuffisante des corrélations; même lorsque le poisson est très bien défini biologiquement, elle est d'un intérêt limité. Il est donc préférable de se servir des variables biologiques pour effectuer une sélection parmi les poissons étudiés. Ainsi, la comparaison des contami-

nations moyennes sera plus instructive, les individus atypiques trop petits ou trop gros ayant été éliminés. La comparaison entre elles des différentes espèces permet de constater que les concentrations moyennes rencontrées varient dans les rapports suivants, la Perche étant prise comme unité:

Corégone 0.7 - Perche 1.0 - Gardon 1.3 - Lotte 1.6

Pour la présente étude, la teneur en mercure des poissons de douze lacs suisses a été examinée. Les résultats de cinq campagnes annuelles, complétés par ceux d'autres laboratoires, nous permettent aujourd'hui de comparer le degré de pollution de divers lacs et également d'en suivre l'évolution dans le temps en ce qui concerne les lacs contaminés.

Dans la plupart des lacs, le mercure n'est présent qu'en faibles quantités. Ainsi, les valeurs obtenues en Suisse centrale et orientale s'étendent de 30 à 80 ppb sans que les différences entre ces lacs ni les variations locales à l'intérieur d'un même lac ne soient significatives. Seule exception, à Zurich les perches du lac Supérieur accumulent le mercure plus rapidement que celles du lac Inférieur (fig. 2).

Les résultats du bassin de l'Aar sont plus hétérogènes. Dans les poissons des lacs de Brienz, Thoune, Morat et Joux le mercure se trouve également en quantités négligeables ne dépassant pas 80 ppb. Pour les poissons provenant du lac de Neuchâtel on dispose de valeurs pour deux années, 1973 et 1976. Entre ces deux dates, la concentration a diminué significativement mais, en l'absence d'analyse récente, la situation actuelle n'est pas connue. Le lac de Biene apparaît comme le lac le plus pollué du bassin de l'Aar: la teneur en mercure de ses Corégones était de 160 ppb en 1977, chiffre relativement élevé pour ce poisson; celle des Perches est montée significativement entre 1973-1974 (160 ppb) et 1975 (240). En 1977, cette dernière valeur était encore valable mais là encore le manque de donnée récente empêche de décrire la situation présente. Géographiquement, on ne note pas d'écart significatif entre les poissons d'une même espèce pêchés à Lüscherz, Gerolfingen ou Ligerz ce qui rend impossible la localisation d'une source principale. Globalement, cette contamination mercurielle pourrait aussi refléter la pollution générale de ce lac, en liaison avec sa situation à l'aval des systèmes Morat-Neuchâtel et Brienz-Thoune-Aar et l'implantation industrielle importante de ces rives.

Les Perches du Léman sont les poissons les mieux connus sur le plan de la teneur musculaire en mercure. En 1973, leur contamination moyenne atteignait 380 ppb et plus de 20% des poissons étudiés cette année-là présentaient des teneurs supérieures à la valeur limite de 550 ppb [15]. La figure 7 permet à ce sujet de visualiser les résultats concernant trois espèces de ce lac. Entre 1973 et 1976 cette contamination a été fortement abaissée grâce à des mesures prises aux sources principales, certaines entreprises chimiques du Valais. Depuis lors, les valeurs se sont stabilisées à une con-

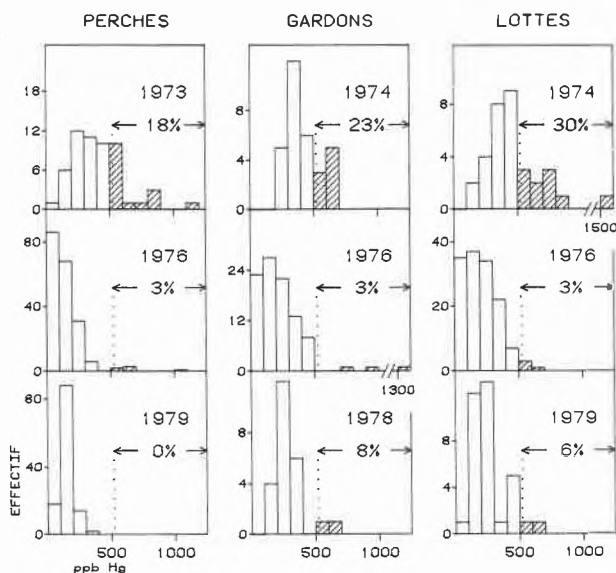


Fig. 7: Léman: histogrammes des teneurs en mercure individuelles des trois espèces principales

centration moyenne de 130-140 ppb pour les Perches. La comparaison de ces valeurs avec celles des sédiments du Rhône [13,14] permet de formuler l'hypothèse que la contamination de ces sédiments annonce celle des Perches du Léman avec une avance de l'ordre de deux ans. Ainsi, il n'est pas étonnant que les valeurs plus élevées de 1978 et surtout de 1979 mesurées dans les sédiments de ce fleuve ne se retrouvent pas encore dans les Perches. Pour 1980 et 1981 cependant, l'augmentation escomptée n'a toujours pas été constatée lors des dernières campagnes de la Commission internationale pour la protection des eaux du Léman [8f,8g] ce qui contredit notre hypothèse ou indique que le délai proposé de deux ans est trop court. En

tout état de cause, la possibilité d'une nouvelle augmentation des teneurs en mercure justifie certainement la continuation des contrôles existants, même si les valeurs moyennes récentes sont basses et — dans l'état actuel de nos connaissances — sans aucun danger pour la santé humaine.

Remerciements

Ce travail, financé par l'Office fédéral de la protection de l'environnement (Berne) a grandement bénéficié de l'intervention, des conseils ou des résultats détaillés d'analyse des personnes et instances suivantes:

H. Barben, H. Hosbach et B. Büttiker, collaborateurs et ex-collaborateur de cet Office,
la Commission internationale pour la protection des eaux du Léman contre la pollution et plus particulièrement R. Monod et C. Corvi (Lausanne et Genève),
le Service des pêcheries de l'EAWAG (Kastanienbaum/LU) et son directeur H. Geiger,
l'Institut international pour la protection des mers et des lacs (Cully/VD),
A. Chappuis, (Genève) qui a réalisé bénévolement toute la partie biologique de la première de nos campagnes.

Bibliographie

- 1 F. Ramade: Ecotoxicologie (Ed. Masson, Paris), chap. 3, 97 (1977).
- 2 J. Ui: Rev. Int. Océanogr. Méd. 13-14, 37 (1969).
- 3 P.-Y. Favarger, J. Domonik et J.-P. Vernet: Rapp. Comm. Int. Protec. des Eaux du Léman contre la pollution, campagne 1980, 151 (1982).
- 4 J.-P. Vernet, M. Viel, P.-Y. Favarger, E. Davaud et A. Chappuis: Rapports annuels sur la teneur en mercure de différents lacs:
 - a) Léman, 1975 (épuisé)
 - b) lacs de Joux, Neuchâtel et Morat, 1976
 - c) lacs de Brienz, de Thoune et de Biemme, 1977
 - d) lacs de Walenstadt, de Zürich et Greifensee, 1978
 - e) lacs des Quatre Cantons et de Zoug, 1979



P.-Y. Favarger

Ing.-chimiste, dr. ès sciences, 3e. cycle en chimie analytique de l'environnement.
Recherches sur la géochimie des sédiments et analyse multiélémentaire de traces par ICP.
Responsable du laboratoire de l'institut F.-A. Forel depuis 1974.



Après avoir eu la force de tirer ses poissons de l'eau pour juger de l'état de leur santé, ils ont fini par se porter fort mal.

- Disponibles sur simple demande à l'Institute F.-A. Forel ou à l'OFPE. (a) et (b) ont été repris par le Bull. Assoc. romande Prot. Eaux et Air 74, 23 (1976) et 86, (1977).
- 5 G. Scolari et J.-P. Vernet: Bull. Assoc. romande Prot. Eaux et Air 79, 34 (1976).
 - 6 S. Veluz, P. Goeldlin et J.-C. Praz: Rev. suisse Agric. 8/5, 122 (1976).
 - 7 H.-R. Hegi und W. Geiger: Schweiz. Z. Hydrol. 41/4, 94 (1979).
 - 8 C. Corvi, B. Büttiker, R. Monod et C. Berner: Rapp. Comm. Int. Protec. des Eaux du Léman contre la pollution:
 - a) campagne 1973-75, 345 (1976)
 - b) campagne 1976, 33 et 231 (1977)
 - c) campagne 1977, 141 (1978)
 - d) campagne 1978, 251 (1979)
 - e) campagne 1979, 209 (1980)
 - f) campagne 1980, 229 (1981)
 - g) Recherche du mercure et autres substances toxiques dans la faune piscicole, campagne 1981, à paraître (1982).
 - 9 W.E. Ricker: Methods for assessment of fish production in water. Blackwell Sci. Publ., Oxford (1968).
 - 10 S. Dogan: Thèse No. 1795, faculté des sciences de l'université de Genève (1977).
 - 11 W.R. Hatch and W.L. Ott: Anal. Chem. 40, 2085 (1968).
 - 13 F. Rapin et J.-P. Vernet: Rapp. Comm. Int. Protec. des Eaux du Léman contre la pollution, campagne 1979, 243 (1980).
 - 14 H. Barben: Rapport sur l'état de la charge mercurielle du Rhône et des mesures d'assainissement prises dans deux entreprises utilisant du mercure en Valais. Rapp. OFPE, Berne (1979).
 - 15 E. Hauser und H. Mohadjerani: Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 67, 389 (1976).

Les rapports de la CIPEL [3,8,12] sont disponibles sur simple demande au secrétariat de cette commission: 23, av. de Chailly, CH-1000 Lausanne 12.

Neues aus Wissenschaft und Technik

Recent IUPAC Recommendations for Nomenclature

New recommendations for chemical nomenclature produced by the Nomenclature Commissions of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) appear regularly in *Pure Appl. Chem.* For these to be of use to the chemical community, it is important that practising chemists and chemical educators should be kept well informed of what rules are available, and that they should transmit to IUPAC their views on the acceptability or otherwise of recent recommendations.

Listed below are the titles of some nomenclature recommendations which have appeared recently. Comments would be welcome, particularly on the documents designated as Provisional. This designation implies that a Definitive version will be produced after consideration by the originating IUPAC Commission of all criticisms received. Each document contains the name and address of the individuals to whom comment should be addressed.

1. The Naming of Elements of Atomic Numbers Greater than 100. Approved Rules 1978. Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry. *Pure Appl. Chem.*, 1979, 51, 381-384.
2. Nomenclature of Hydrides of Nitrogen and Derived Cations, Anions, and Ligands. Provisional Recommendations 1978. Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry. *IUPAC Inf. Bull.* 1978, No. 2, 151-160.
3. Nomenclature of Organic Chemistry. Section H. Isotopically Modified Compounds. Approved Recommendations 1978. Commission on Nomenclature of Organic Chemistry. *Pure Appl. Chem.*, 1979, 51, 353-380.
4. Nomenclature of Inorganic Chemistry 12. Isotopically Modified Compounds. Provisional Recommendations 1978. Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry. *Pure Appl. Chem.*, 1979, 51, 1981-1994.
5. Revision of Extended Hantzsch-Widman System of Nomenclature for Heteromonocycles. Provisional Recommendations 1978. Commission on Nomenclature of Organic Chemistry, *Pure Appl. Chem.*, 1979, 51, 1995-2003.
6. Nomenclature of Tetrapyrroles. Provisional Recommendations 1978. IUPAC-IUB Joint Commission on Biochemical Nomenclature. *Pure Appl. Chem.*, 1979, 51, 2251-2304.
7. Glossary of Terms used in Physical Organic Chemistry. Provisional Recommendations. Commission on Physical Organic Chemistry. *ure Appl. Chem.*, 1979, 51, 1725-1801.
8. Stereochemical Definitions and Notations Relating to Polymers. Provisional Recommendations. Commission on Macromolecular Nomenclature. *Pure Appl. Chem.*, 1979, 51, 1101-1121.

A.D. McNaught, Secretary of the Joint, Royal Society/Royal Society of Chemistry, Nomenclature Panel.

Insektenschäden an Metallen

Im allgemeinen gelten mineralische und metallische Werkstoffe, aber auch Kunststoffe als weithin ungefährdet durch Insektenbefall. Aber schon aus dem Jahre 1697 sind Berichte über Angriffe von Insekten auf Blei bekannt. Aus der gleichen Zeit stammen Angaben über Schäden an Steinen durch «Maden». Im Krim-Krieg (1854-1855) hatten es ausgerechnet die Holzwespen auf die Blei-Patronenkugeln des französischen Expeditionsheeres abgesehen und bohrten sie an. Heutzutage werden Holzwespen ab und an beim Durchbohren von Gipskartonplatten ertappt. Der gewöhnliche Speckkäfer vermag in 4 Std. Bleiblech (0,2 mm) zu durchlöchern, während sich die Raupen des Weidenbohrers in wenigen Tagen sogar durch 4 mm starke Behälterwände «durarbeiten». Aber auch andere weichere Metalle sind nicht sicher vor Insekten. So wurde 1980 eine durchbohrte Orgelpfeife aus Zinn gefunden, ein Werk der Larven des Braunen Splintholzkäfers. Auch vor Verpackungsfolien aus Aluminium machen Vorratsschädlinge und Schmetterlingsraupen keinen Halt. Mit Spiegelbelägen aus Silber und Amalgam sowie mit Vergoldungen nehmen es einige Diebskäfer-Arten auf. Als Mauerwerksschädlinge schliesslich sind Mörtel- und Seidenbienen bekannt. Die Art der Insektenschäden an solchen Materialien ist vielgestaltig. Sie können entstehen, wenn sich geschlüpfte Käfer aus Holz oder Nahrungsmitteln befreien wollen und dabei eine Umhüllung aus Weichmetall oder Kunststoff überwinden müssen. Auch blosser Hunger kann ein Grund sein, wobei selbst Stoffe angenagt werden, die als Nahrung für Insekten unbrauchbar sind. Umhüllungen von Luftkabeln können durch Larven angefressen werden, die aus den dort abgelegten Eiern geschlüpft sind.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Abriss der Geschichte des Schweizerischen Komitees für Chemie 1911-1982

E. Cherbuliez*

Als erste internationale Vereinigung auf dem Gebiet der Chemie wurde die «Association internationale des Sociétés chimiques» im Jahr 1911 gegründet. Die Schweizerische Chemische Gesellschaft (gegründet 1901) trat ihr am 6. Oktober 1911 bei. Eine Delegation bestehend aus den Professoren *Ph.-A. Guye* (Universität Genf), *A. Werner* (Universität Zürich) und *F. Fichter* (Universität Basel) hat die Schweiz in dieser «Association» bis zu ihrer Auflösung am 8. September 1918 vertreten.

Eine neue internationale Vereinigung war aber schon 1918 in London ins Leben gerufen worden, die «International Union of Pure and Applied Chemistry (Union internationale de Chimie pure et appliquée), die jetzt allgemein unter ihrem englischen Siegel IUPAC bekannt ist (die IUPAC hatte während einiger Jahre ihren Namen in «International Union of Chemistry — Union internationale de Chimie» vereinfacht). Die Schweiz trat dieser neuen Vereinigung im Jahre 1920 bei. Zu diesem Zweck gründeten die drei grossen nationalen chemischen Gesellschaften der Schweiz, die Schweizerische Chemische Gesellschaft (Société Suisse de Chimie), die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie (Société Suisse des Industries Chimiques) und der Verein Schweizerischer Analytischer Chemiker (Société Suisse des Chimistes Analystes, die später ihren Namen in «Schweizerische Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie — Société Suisse de Chimie Analytique et Appliquée» abgeändert hat) den «Conseil de la Chimie Suisse», der seine Tätigkeit am 8. Dezember 1920 aufnahm. Dieser «Conseil» bestand aus je zwei Delegierten jeder der drei oben genannten Gesellschaften, die unter sich ein Bureau bildeten, das sich aus dem Präsidenten, dem Vizepräsidenten und dem Sekretär zusammensetzte. Die ersten Inhaber dieser Posten waren Prof. *Ph.-A. Guye* (Schweiz. Chemische Gesellschaft) als Präsident, Dr. *A. Landolt* (Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie) als Vizepräsident und Dr. *W. Bara-*

giola (Verein Schweiz. Analytischer Chemiker) als Sekretär. Nach dem unerwartet frühen Tod von Guye (27.03.1922) wurde das Präsidium bis 1937 folgenden Professoren anvertraut: *P. Dutoit* (Universität Lausanne) 1922-1925, *A. Pictet* (Universität Genf) 1926-1929 und *F. Fichter* (Universität Basel) 1930-1937. — Während dieser Periode wuchs die Mitarbeit des «Conseil» im Rahmen der IUPAC ständig. Unter dem Präsidium von Fichter sind zwei Ereignisse besonders zu vermerken. In neuen Statuten vom 31. Oktober 1931 wurde die Zusammensetzung des «Conseil» unter Einbezug des Präsidenten der drei Mitgliedgesellschaften erweitert, falls sie nicht schon Delegierte ihrer Gesellschaft waren; im Jahr 1930, nach Aufnahme von Deutschland in die IUPAC, hatte der «Conseil» auf Vorschlag seines Präsidenten neben der französischen Bezeichnung eine deutsche angenommen, und zwar «Verband der Schweizerischen Chemischen Gesellschaften». Im weiteren organisierte der «Conseil» die XII. Konferenz der IUPAC, die in Luzern und Zürich vom 16.-22. Juli 1936 stattfand.

Nachfolger von Fichter wurde bis 1949 Prof. *E. Briner* (Universität Genf). In seine Amtsdauer fiel namentlich der zweite Weltkrieg (1939-1945), der natürlich internationale Beziehungen äusserst erschwerte. Dank seinen unablässigen Bemühungen konnten immerhin einige IUPAC-Kommission weiterarbeiten, so die Atomgewichtskommission und die Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagentien. Unter dem Präsidium von Briner beteiligte sich der «Conseil» auch aktiv an der Vorbereitung der ersten Nachkriegs-Veranstaltungen der IUPAC (Konferenz und internationaler Kongress), die 1947 in London stattfanden.

Als Nachfolger von Briner amtierte von 1950 bis 1955 Prof. *A. Stoll* (SANDOZ, Basel). Hier sei folgendes erwähnt: Die recht verschiedenen deutschen bzw. französischen Bezeichnungen des «Conseil» hatten im internationalen Verkehr zu einigen Missverständnissen geführt. Auf Vorschlag von Stoll wurden 1952 die noch heute gültigen Namen eingeführt: «Schweizerisches Komitee für Chemie» bzw. «Comité Suisse de la

* Bearbeitet durch J.J. Salzmann, Informationsstelle des Schweizerischen Komitees für Chemie, c/o Sandoz AG, CH-4002 Basel

Chimie» und in neuen Statuten festgelegt. Auf Einladung der Schweiz fanden ferner in unserem Land die XVIII. Konferenz und der XIV. internationale Chemiekongress der IUPAC statt, deren Organisation in Zürich vom 20. bis 28. Juli bzw. vom 21. bis 27. Juli 1955 von einer vom Komitee gebildeten Spezialkommission unter Vorsitz von Prof. *P. Karrer* (Universität Zürich) übernommen wurde. Eine interessante Initiative des Komitees bestand in folgendem Vorschlag: Um die steigende Flut der für IUPAC-Kongresse angemeldeten Vorträge zu Gunsten ihrer Qualität etwas einzudämmen, sollten diese Mitteilungen auf ihren Wert von denjenigen Organen geprüft werden, die das entsprechende Ursprungsland in der IUPAC vertreten. Die meisten Mitglieder der IUPAC antworteten auf diesen Vorschlag, und alle Antworten begrüßten ihn.

Stoll schied Ende 1955 aus dem Komitee aus, um das Präsidium der IUPAC zu übernehmen (1956-1959). Sein Nachfolger, Prof. *E. Cherbuliez* (Universität Genf), behielt dieses Amt während fast drei Amtsperioden und schied altershalber anfangs 1972 aus. Hauptereignisse während dieser Zeit waren die Erweiterung des Komitees durch sukzessiven Eintritt folgender vier Gesellschaften: 1) Schweiz. Gesellschaft für Biochemie (*Société Suisse de Biochimie*), 2) Schweiz. Vereinigung — später Gesellschaft — für klinische Chemie (*Société Suisse de Chimie Clinique*), 3) Gesellschaft schweiz. Mikroanalytiker (*Société des microanalystes Suisse*) — später Schweiz. Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie (*Société Suisse d'analyse instrumentale et de microchimie*) — und 4) Schweiz. Chemikerverband (*Association Suisse des Chimistes*). Alle wichtigeren nationalen Gesellschaften auf dem Gebiet der Chemie waren nun im Komitee vertreten. Ferner übernahm das Komitee ab 1960 die Vertretung der Schweiz in der neuen International Union of Biochemistry (*Union internationale de Biochimie*), IUB. Neue Statuten vom Februar 1971 trugen diesen Änderungen Rechnung.

Professor *H. Schmid* (Universität Zürich) trat das Amt des Präsidenten des Komitees im Mai 1972 an. Sein plötzlicher Tod am 19. Dezember 1976 machte einer sehr aktiven Präsidentschaft ein unerwartetes Ende. Sein Nachfolger, Prof. *A. Dreiding* (Universität Zürich), übernahm das Amt 1977. In diese letzten 10 Jahre unter diesen zwei Präsidenten fällt eine starke Erweiterung der Tätigkeiten und der Repräsentativität des Komitees. So wurden neue Kommissionen für die Nachwuchsförderung, für Unterrichtsfragen, für Forschungspolitik, für Öffentlichkeitsarbeit eingesetzt sowie mit dem Aufbau einer Informationsstelle begonnen. Im weiteren wurde die Vertretung der Schweiz durch Delegationen in den folgenden internationalen Gremien ausgebaut: Federation of European Chemical Societies (FECS) und Organization of European National Committees for Chemistry (EUCHEM). Die Vertretung bei der International Union

of Biochemistry (IUB) wurde von der Schweiz. Gesellschaft für Biochemie übernommen.

Diesem Ausbau der Aktivitäten tragen die neuen Statuten vom 02. April 1976 Rechnung. Die wesentlichen Ziele des Komitees sind darin aufs Neue wie folgt definiert:

- Bearbeitung von Problemen, die für die Chemie in der Schweiz von Bedeutung sind.
- Vertretung der gemeinsamen Interessen der Mitgliedsgesellschaften in der Schweiz und im Ausland.
- Verstärkung des Bewusstseins der Öffentlichkeit für die Bedeutung der Chemie.
- Förderung des Chemikernachwuchses.

Das Schweiz. Komitee für Chemie arbeitet zur Zeit in der folgenden Zusammensetzung:

Prof. <i>A. Dreiding</i>	(Univ. Zürich)	Präsident
Dr. <i>R. Firmenich</i>	(FIRMENICH, Genf)	Vizepräsident
Prof. <i>H. Dutler</i>	(ETH Zürich)	Sekretär
Dr. <i>B. Vaterlaus</i>	(HOFFMANN-LA ROCHE, Basel)	Quästor
Dr. <i>J.-J. Salzmann</i>	(SANDOZ, Basel)	Informationsstelle
Dr. <i>K. Häusler</i>	(CIBA-GEIGY, Basel)*	Schweiz. Chemische Gesellschaft
Prof. <i>W. v. Philipsborn</i>	(Univ. Zürich)	D
Dr. <i>J. Rutschmann</i>	(SANDOZ, Basel)	D
Dr. <i>A. Hartmann</i>	(HOFFMANN-LA ROCHE, Basel)	* Schweiz. Ges. f. Chem. Industrie
Dr. <i>R. Firmenich</i>	(FIRMENICH, Genf)	D
Dr. <i>E. Sigg</i>	(CHEM. FABRIK Uetikon)	D
Dr. <i>P. Rhyner</i>	(CIBA-GEIGY, Basel)*	Schweiz. Chemikerverband
PD Dr. <i>H. Pfander</i>	(Univ. Basel)	D
Dr. <i>H. Stauffer</i>	(Burgdorf)	D
Dr. <i>E. Bovay</i>	(Forsch. Anst. Liebefeld)	* Schweiz. Ges. f. Analytische und Angewandte Chemie
Dr. <i>E. Romann</i>	(Kant. Laborat. Zürich)	D
Dr. <i>A. Miserez</i>	(BA für Gesundheitswesen, Bern)	D
Prof. <i>P. Walter</i>	(Univ. Basel)	*D Schweiz. Ges. f. Biochemie
Prof. <i>D. Vonderschmitt</i>	(Univ. spital Zürich)	*D Schweiz. Gesellschaft für klinische Chemie
Prof. <i>J.T. Clerc</i>	(Univ. Bern)	*D Schweiz. Ges. für Instrumentalanalytik u. Mikrochemie
		* = Präsident / D = Delegierter
Dr. <i>A. Fürst</i>	(HOFFMANN-LA ROCHE, Basel)	Komm. für Öffentlichkeitsarbeit
Prof. <i>H. Dahn</i>	(Univ. Lausanne)	Kommission für Unterrichtsfragen
Dr. <i>E. Sigg</i>	(CHEM. FABRIK Uetikon)	Kommission für Nachwuchsfragen
Prof. <i>H. Zollinger</i>	(ETH Zürich)	Kommission für IUPAC
Prof. <i>P. Schindler</i>	(Univ. Bern)	Kontaktperson zur SNG
Prof. <i>H. Dutler</i>	(ETH Zürich)	Kontaktperson zur FECS/EUCHEM
Prof. <i>A. Dreiding</i>	(Univ. Zürich)	Kontaktperson zur EUCHEM

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1982

Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1982

Der Preis im Betrage von Fr. 5000.— wird im Frühjahr 1983 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 1982 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 40ste 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).

Weiterbildungsseminare des Schweizerischen Chemikerverbandes

Der Schweizerische Chemikerverband beabsichtigt, Weiterbildungsseminare durchzuführen, die sich insbesondere an Chemiker im praktischen Einsatz richten. Das erste Seminar läuft unter dem Titel

Projekte in der Chemischen Fabrikation und findet am 15./16. März 1983 an der HTL Muttenz statt. Es behandelt die Themenkreise

Projektierung / Anlagen, Automation / Betriebseinführung

Als Seminar-Teilnehmer werden Chemiker erwartet, die in der chemischen Fabrikation tätig sind. Die Teilnehmerzahl ist beschränkt. Nähere Auskünfte erteilt der Organisator, Leo M. Scheck, 4336 Kaisten.

Neues Mitglied

Alder Hanspeter, Dr.Ing.Chem.ETH, Gründenstrasse 105, 8247 Flurlingen

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

Chronik

Ehrungen

Paul-Karrer-Medaille

Elias James Corey, Prof. Dr., Harvard University, Cambridge, MA/USA, wurde von der Universität Zürich als «hervorragender Vertreter der Naturstoffchemie im allgemeinen und der modernen synthetischen Chemie im speziellen» mit der Paul-Karrer-Medaille ausgezeichnet.



Zum Gedenken von Rechtsanwalt

E.A. Dünkelberg †
(1909-1982)

E.A. Dünkelberg †

Die Nachricht vom Ableben unseres Sekretärs Rechtsanwalt *E.A. Dünkelberg* ging am 17. August wie ein Lauffeuer durch die Reihen des SchV-Vorstandes. Wir alle fühlten uns tief betroffen — wir waren traurig. Es ging dabei vielleicht nicht in erster Linie um den Verlust unseres Geschäftsstellenleiters — ein solcher mag ersetzbar sein — sondern darum, dass wir einen uns längst vertrauten Mitarbeiter oder gar einen guten Freund verloren hatten.

Der Unterzeichnende ist vor 27 Jahren in den Verband eingetreten. Als er kurz darauf als Greenhorn in dessen Vorstand berufen wurde, war Herr Dünkelberg der erste, der ihm spontan die Bereitschaft voller Unterstützung anbot. Diese für ihn typische Geste wurde dankbar akzeptiert — sie blieb unvergessen.

Herr Dünkelberg hat, wie aus den Akten hervorgeht, seit Herbst 1948, d.h., während fast 34 Jahren das SchV-Sekretariat betreut. Von unserem damaligen CHIMIA-Inseratenverwalter, der MOSSE AG empfohlen, wurde er vom amtierenden Verbandspräsidenten, *Prof. Dr. H. Mohler*, als Leiter unserer neugegründeten Geschäftsstelle erkönt. In die «Aera Mohler» fiel nicht nur die Geburt der CHIMIA, sondern auch die Verdoppelung des Mitgliederbestandes von 500 auf 1000. Dies machte eine Entlastung des Präsidenten von administrativen Pflichten erforderlich. Seither gingen und kamen 5 Präsidenten und mit Ausnahme von Quästor *Walter Burri* neue Vorstandsmitglieder. In dieser oft turbulenten Entwicklung bildete Herr Dünkelberg so etwas wie einen «ruhenden Pol». Er liess sich kaum aus der Ruhe bringen, er kannte die Verbandsgeschichte am besten von uns allen, er konnte auf viele unserer Fragen Antwort geben. Loyalität und Zusammenarbeitsbereitschaft — auch in bezug auf die Verfolgung von gesteckten Verbandszielen — waren für den Verstorbenen selbstverständlich. Bei Vertragsverhandlungen, so z.B. bei der Gründung und Fortsetzung der ILMAC amtierte er als unser «juristisches Gewissen» — mit Paragraphen nahm er es äusserst genau.

Unser Bild des Verstorbenen wäre unvollständig, wenn wir nicht auch dem *Lebenskünstler Dünkelberg* ein paar Gedanken widmen würden! Er schätzte und pflegte kulturelle Güter. Als Gourmet setzte er sich gerne an gepflegte Tafeln, schlürfte geniesserisch Spitzenweine, genoss den anschliessenden «Café noir avec» um nachher — hie und da auch zwischendurch — seine französischen Zigaretten zu inhalieren.

Alle unter uns, die diesen Lebensstil — die Kombination von Qualitätsarbeit und stiller Lebensfreude — schätzen konnten, sind dankbar dafür, dass sie Herrn Dünkelberg begegnen und eine längere oder kürzere Wegstrecke mit ihm gehen konnten.

Still wie er war, ist er von uns gegangen — wir danken Ihnen Herr Dünkelberg herzlich für alles, was Sie uns gegeben haben.

Max Rutishauser, Ehrenpräsident SchV

John-Eggert-Preis

Am 8. Juli wurde im Rahmen eines Kolloquiums der Sektion Bildwissenschaften des Institutes für Kommunikationstechnik an der ETH Zürich der John-Eggert-Preis an Dr. *McDonnell* aus Neuseeland überreicht. Der Preis wird alle zwei Jahre an einen jungen Wissenschaftler verliehen. Diesmal wurden Arbeiten zur digitalen Bildverarbeitung ausgezeichnet.

Veranstaltungskalender

Inland**Schweizerische Chemische Gesellschaft**

Herbstversammlung 15. Oktober 1982
Bern, Chemische Institute der Universität Bern, Freiestrasse 3
Beginn: 09.00 Uhr
Programm bei Dr. O. Rohr, Ciba-Geigy AG, 4002 Basel

Laborseminare Enzymatische Analytik

Einführung in Theorie und Praxis der enzymatischen Analytik von Lebensmitteln, Kosmetika, Pharmazeutika, Papier, Tabak und Futtermitteln.
Zwei Seminare (21. und 22. September 1982) im Fortbildungszentrum der Boehringer Mannheim (Schweiz) AG in Zürich.

Theoretischer Teil:

Grundlagen der enzymatischen Methodik und ihre Anwendung in der Praxis.

Praktischer Teil:

Ausführung enzymatischer Bestimmungen durch die Seminarteilnehmer.

Auskunft und Anmeldung:

Frau K. Enz oder Fräulein M. Bucher, Boehringer Mannheim (Schweiz) AG, Industriest. , 6343 Rotkreuz, Telefon (042)651165

Ausland**VIIth International Symposium on Column Liquid Chromatography**

vom 2.-6. Mai 1983
in Baden-Baden, Deutschland
Zu den Trägerorganisationen (Sponsor) dieses Anlasses gehört ebenfalls der Schweizerische Chemiker-Verband
Gesellschaft Deutscher Chemiker, Postfach 900440, Varrentrappstr. 40-42, D-6000 Frankfurt (Main) 90

EUCHEM Conference on Stereochemistry

The 19th EUCHEM Conference on Stereochemistry will be held on the Bürgenstock near Lucerne from April 24-April 30, 1983. The number of participants will be limited.

Inquiries and applications (no special forms are required) should be addressed before January 15, 1983 to the President:
Professor J.E. Baldwin, Dyson Perrins Laboratory, South Parks Road, Oxford OX1 3QY, England.
Titles of desired Scientific Communications or Poster are required with the application to the President.

VDI-Bildungswert

3. bis 6. November 1982 in Stuttgart
8. bis 11. Dezember 1982 in Düsseldorf
«Planung und Bau verfahrenstechnischer Anlagen»
Dipl.-Ing. G. Bernecker, Hemsbach/Bergstrasse 41-17 41-17
11. und 12. November 1982 in Karlsruhe
«Schweissverfahren für thermoplastische Kunststoffe»
F. Abel, Hamburg, und Referenten
35-41
22. bis 24. November 1982 in Karlsruhe
«Vakuumtechnik in der Chemischen Industrie»
Dipl.-Ing. G. Knorr, Köln, und Referenten
41-02
25. und 26. November 1982 in Karlsruhe
«Einführung in die Technologie Faserverstärker, duroplastischer Kunststoffe (GFK)»
Dr.-Ing. K.H. Seemann, Marl, und Referenten
35-24

Auskunft, Anmeldung und Programme:

Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Bildungswerk, Graf-Recke-Strasse 84, Postfach 1139, 4000 Düsseldorf 1, Deutschland

Buchbesprechungen

**Das naturwissenschaftliche Manuskript
Ein Leitfaden für seine Gestaltung und Niederschrift**

Von *Hans F. Ebel* und *Claus Bliefert*. 1982. 172 Seiten mit 25 Abb. und 11 Tabellen. Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach, Florida/Basel. Preis DM 44.—.

Die Publikation von Ergebnissen und Ansichten ist gerade so wichtig wie die praktische Forschungsarbeit. Mit der exponentiell ansteigenden Zahl von Veröffentlichungen muss hingegen eine klare, knappe und doch umfassende Darstellung wissenschaftlicher Ergebnisse gefordert werden. Das vorliegende Buch will Natur- und Ingenieurwissenschaftlern ein Ratgeber sein. Ob Praktikumsarbeit, Diplomarbeit, Doktorarbeit oder Manuskript für Zeitschriften und Bücher — die wesentlichen Gesichtspunkte und Probleme werden ausführlich erarbeitet und diskutiert.

Themen sind: Aufbau eines Manuskriptes, Methodik des Schreibens, Verwendung von Grössen, Abkürzungen und Symbolen, Probleme beim Zitieren, beim Zeichnen von Diagrammen und Formeln. Zwei ganze Kapitel werden der Publikation in Zeitschriften und dem Schreiben von Büchern gewidmet. Die zahlreichen Hinweise und Empfehlungen werden manchem jungen Autor Zeit und Ärger ersparen.

Das Buch enthält vor allem Terme, Beispiele und Tabellen aus der Chemie, neben solchen aus Mathematik und Physik. Vom technischen und biologischen Fachbereich ist leider nur wenig vorhanden. Da die behandelten Themen von allgemeiner Bedeutung sind, ist das Buch nicht nur für Chemiker, sondern für alle Naturwissenschaftler eine wertvolle Arbeitsgrundlage. Dank einem ausführlichen Inhaltsverzeichnis und einer klaren, übersichtlichen Gliederung des Textes wird es zum handlichen Nachschlagewerk und zur nützlichen Hilfe beim Schreiben von Texten aller Art. *D. Keller*

Fluorimetrische Analyse Methoden und Anwendungen

Von G. Schwedt. 1981. IX, 213 Seiten mit 80 Abb. und 74 Tabellen. Verlag Chemie Weinheim/New York. Preis DM 78.—.

Im einleitenden Vorwort wird die Zielsetzung dieser ersten umfassenden Monographie über fluorimetrische Analyse in deutscher Sprache klar und durchaus zutreffend wie folgt beschrieben: «Gleichzeitig mit den Entwicklungen in der modernen Chromatographie, vor allem der HPLC, hat die Fluorimetrie in den letzten Jahren als empfindliche und selektive Detektions- und Bestimmungsmethode zunehmend an Bedeutung gewonnen. In der klinisch-chemischen Analytik hat diese Methode unter Anwendung automatischer Analysensysteme bereits einen wichtigen Platz eingenommen. Das vorliegende Buch gibt einen Überblick über die analytischen Anwendungen der Molekülfluoreszenz bei Messungen in Küvetten, in automatischen Systemen, an Dünnschichtplatten und in Verbindung mit der HPLC. Es wendet sich an den Analytiker in den verschiedensten Bereichen der Naturwissenschaften und der Medizin, um ihn über die Möglichkeiten der Fluorimetrie in der organisch- und anorganisch-chemischen Analytik zu informieren, ihm die Entwicklungen der letzten Jahre aufzuzeigen und ihm durch zahlreiche Beispiele und die vorwiegend tabellarischen Zusammenstellung von Daten aus der Literatur Lösungsansätze für eigene Analysenprobleme zu vermitteln.» Das Buch vermittelt zunächst in geraffter aber leicht verständlicher Form die physikalischen Grundlagen der Fluoreszenz. Es zeichnet sich durch eine auffallend klare Sprache aus, dank welcher die Vielfalt der Informationen zur anregenden Lektüre wird. Die Monographie deckt praktisch das ganze Anwendungsgebiet der Fluorimetrie ab und ist für jeden Analytiker, der sich dieser Methode bedienen muss, unentbehrlich. Allerdings kommt die Immunofluoreszenz ihrer Bedeutung entsprechend etwas zu kurz, ebenso fehlt ein Hinweis auf die Anwendung von Fluoreszein und Sulforhodamin G als hochempfindliche und viel verwendete Tracer in der Hydrogeologie. Dies schmälert indessen keineswegs die grossen Vorzüge des Werkes, das dem praktischen Analytiker eine Fülle von wertvollen Hinweisen und Anregungen bietet.

E. Baumgartner

DECHEMA, Chemistry Data Series

Vol I: Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Part 1a: Aqueous-Organic Systems (Supplement 1). By J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt. 1981. XXXV + 715 Seiten. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Frankfurt a.M., Preis DM 175.—.

Die Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen (DECHEMA) hat mit den Chemistry Data Series ein Datenwerk grossen Ausmasses begonnen, das erfreulich rasch wächst. Der Hauptzweck dieser Sammlung ist, Chemiker und Ingenieure mit allen für die Prozessentwicklung notwendigen physikalischen, insbesondere thermodynamischen, Daten von reinen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen zu versehen.

Bereits sind die Bände I und IV, betitelt «Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection» bzw. «Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection» weitgehend abgeschlossen, während sich Band II («Critical Data of Pure Chemical Compounds»), Band III («Evaluated Vapor Pressures of Pure Organic Compounds»), und Band VI («Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances») in Vorbereitung befinden. Damit der Leser einen richtigen Eindruck vom Umfang des Werkes erhält, sei noch erwähnt, dass allein von Band I bis jetzt 8 Teilbände zu meist über 500 Seiten vorliegen und 4 weitere erscheinen werden.

Teil 1a, der nun besprochen werden soll, enthält, zur Ergänzung von Teil 1, rund 110 binäre und etwa gleich viele ternäre wässrig-organische Systeme, ferner einige quaternäre. Der Teilband beginnt

mit einer kurzen «Gebrauchsanleitung», die alle verwendeten Berechnungsformeln inkl. Herkunft, Parameter und Symbole enthält: Dampfdruckgleichung von Antoine, Konsistenztests nach Van Ness u.a., Redlich-Kister/Herington, Aktivitätskoeffizienten-Gleichungen nach Margules, van Laar, Wilson; NRTL- und UNIQUAC-Gleichung. Dann werden die einzelnen Systeme in bestimmter Reihenfolge nach festgelegtem Schema behandelt: Y_j/X_j -Diagramm, Druck (Temperatur), Literaturzitate, Konstanten zu den oben erwähnten Gleichungen, experimentelle und berechnete Daten, sowie festgestellte Abweichungen. Dabei fällt die Sorgfalt auf, mit der die Daten kritisch überprüft wurden: bei Systemen, für welche mehrere experimentelle Daten-Sets den strengen Tests genügen, wurden alle Werte aufgenommen, doch sind am Schluss, wenn möglich, bestimmte Konstanten empfohlen. Andererseits enthält die Sammlung absichtlich auch sog. unvollständige X-Y-Daten für konstante Temperatur, ohne Druckangabe.

Die DECHEMA Chemistry Data Series sind im Moment wohl das brauchbarste Werk für weite Bereiche der physikalischen Stofftrennung. Dank des vorbildlichen Aufbaus kann jeder Teil für sich allein benutzt werden.

M. Brönnimann

The ^{18}O -Exchange Method in Zeolite Chemistry

Synthesis, Characterization and Dealumination of High Silica Zeolites. By Roland von Ballmoos. 1981. 232 Seiten, zahlreiche Abbildungen. Otto Salle Verlag Frankfurt a.M./Berlin/München. Verlag Sauerländer Aarau/Frankfurt a.M./Salzburg. Preis Fr. 45.—.

Zeolithe sind kristalline, wasserhaltige Aluminosilikate, deren Kristallstruktur auf einem unendlichen, dreidimensionalen Netzwerk von SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern, welche über gemeinsame Sauerstoffatome miteinander verbunden sind, beruht. Natürliche Zeolithe sind schon seit über 200 Jahren bekannt, doch grössere technische Bedeutung erlangte diese Mineraliengruppe, welche auch unter dem Namen Molekularsiebe bekannt wurde, erst als es gelang, sie in reiner Form in grösseren Mengen synthetisch herzustellen. Zum Einsatz gelangen Zeolithe neben vielfältigen weiteren Anwendungsbereichen vor allem in der Petrochemie, z.B. für die Auftrennung von n- und i-Paraffinen sowie hauptsächlich als Crack-Katalysatoren. Die katalytische Wirksamkeit kann sowohl durch gezielte Synthese als auch durch nachfolgende Modifikationen massgeblich beeinflusst und gesteuert werden. Eine solche Modifikation ist die Dealuminisierung (Entfernung von Aluminium aus Zeolithen mit hohem Si/Al-Verhältnis).

Die vorliegende Monographie, welche aus einer ETH Dissertation (Leitung: Prof. W.M. Meier) hervorgegangen ist, befasst sich mit der Synthese, der Charakterisierung und der Dealuminisierung von siliciumreichen Zeolithen (Mordenit und ZSM-5). Mit Hilfe moderner analytischer Methoden wurde die Aluminiumverteilung innerhalb der Kristalle erfasst, die Dealuminisierung verfolgt und die Reaktivität kristallographisch und chemisch verschiedener Sauerstofflagen untersucht. Als besonders aussagekräftig erwies sich dabei die H_2^{18}O -Isotopenaustauschmethode. Diese Methode wird daher im Text ausführlich beschrieben, und ihre Vorzüge und Grenzen werden erörtert. Die in der Literatur beschriebenen Mechanismen der Dealuminisierung werden durchgesehen und im Lichte der eigenen Forschungen des Autors kritisch überprüft.

Das Buch wendet sich in erster Linie an Zeolithchemiker sowie an Wissenschaftler und Ingenieure, welche sich mit der heterogenen Katalyse beschäftigen. Wegen des ausführlichen methodischen Teils wird es aber jedem Chemiker Gewinn bringen, der sich für die Isotopenaustauschmethode interessiert.

H. Sticher

Lexikon Biochemie

2. verbesserte Auflage.

Von H.-D. Jakubke und H. Jeschkeit. 1981. 609 Seiten. Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach/Florida/Basel. Preis DM 40.—.

Die erste 1976 erschienene Auflage dieses nützlichen Lexikons ist in CHIMIA 31 (1977) 458 besprochen worden. Sie ist schon längere Zeit vergriffen.

Das Buch der neuen Auflage ist in seinem Aufbau gleich geblieben: Allgemeine Übersicht über die Biochemie und ihre praktische Bedeutung vor dem lexikalischen Teil mit 4000, zum Teil neuen Stichworten. Die Texte sind dem heutigen Stand des Wissens angepasst worden. Das Lexikon bleibt eine gute Quelle für rasche erste Informationen und zum Auffrischen des Gedächtnisses.

Hs. Nitschmann

Advances in Biochemical Engineering

Vol. 20: Bioenergy. By A. Fiechter. 1981. 58 figs., 56 tab., X + 209 pages. Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price cloth DM 82.—.

At about the time this volume on bioenergy was off the press in 1981 the U.S. government was abolishing the Department of Energy which was in turn notifying many U.S. researchers that their funds for energy-related research would be stopped. In the USA much of the research on methane and ethanol production has thus been drastically slowed. Industrial research and development too has been affected by redirected government spending and by the recent surplus of petroleum fuels. Thus the current interest in biologically produced energy is not what it once was. In spite of this many countries maintain continuous interest, especially in ethanol process development. The contents are considered here chapter by chapter.

Biochemical Engineering for Fuel Production in the United States by H.R. Bungay, 13 pages, 43 references. A total of nine ethanol bioprocesses in 24 USA universities and industrial laboratories are briefly discussed.

Structure, Pretreatment and Hydrolysis of Cellulose by M.M. Chang, T.Y.C. Chou and G.T. Tsao, 26 pages, 80 references. Various mechanical and chemical pretreatment processes for enzymatic hydrolysis are considered. Models for the enzyme reaction kinetics are presented.

Alcohol Production and Recovery by B. Maiorella, Ch.R. Wilke and H.W. Blanch, 48 pages, 172 references. A conventional process is discussed and found to be inefficient because it operates batchwise, but whose distillation recovery requires less than 30% of the product energy. A number of new designs based on continuous tank reactors, cell recycle systems, tower reactors, dialysis systems, and vacuum fermentations are reviewed. Alcohol separation and purification by distillation as well as by alternative processes are reviewed. A cost analysis for a U.S. process sets a selling price of \$ 0.27 per liter.

Conversion of Hemicellulose Carbohydrates by C.-S. Gong, L.F. Chen, M.C. Flickinger, G.T. Tsao, 25 pages, 193 references. Up to 40 percent of dry plant mass is made up of hemicelluloses, which can be hydrolyzed chemically or enzymatically to a mixture of hexoses, pentoses, and uronic acids. Bacteria convert these substrates to a diverse range of products including ethanol, fatty acids, acetone and butanol. Yeasts do not utilize pentoses, but a combined isomerase enzyme and yeast fermentation is discussed as a means of converting pentoses to ethanol. This chapter emphasizes the problems and possibilities of pentose derived alcohol.

Fuel Ethanol from Biomass: Production, Economics and Energy by N. Kosaric, Z. Duvnjak, G.G. Stewart. 32 pages, 55 references. The literature through 1980 on ethanol processes and their economics is reviewed here. The principal raw materials considered are corn, cane sugar and cassava, molasses, urban wastes, wood, wheat straw, and cornstalks. Energy balances for these substrates are also presented. For the cases of sugar cane and cassava, as well as wood chips and agricultural wastes, the balance appears favorable. Shorter chapters are devoted to biomass conversion, research and development in Brazil, Finland, West Germany, South Africa, Switzerland and Sweden.

Irving J. Dunn

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie.

8. Auflage, Sc, Y, La-Lu Rare Earth Elements. Part C 4a: Chlorides. Comparative Data. By Hartmut Bergmann. 1982. 51 ills. XIV + 272 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 851.—.

Im vorliegenden Band C 4a wird eine Übersicht gegeben über die Herstellung und Eigenschaften von Chloriden der Elemente Sc, Y, La-Lu. Der Band C 4b, der in Kürze erscheinen soll, wird gemäss Vorwort den individuellen Eigenschaften der verschiedenen Chloride gewidmet sein. Der Band beginnt mit der Beschreibung von Molekülen vom Typ MCl , MCl_2 und MCl_3 in der Gasphase. In einem sehr umfangreichen Abschnitt werden dann die Chloride in festem Zustand, in Salzschnmelzen und in Lösungen behandelt. Besonders viel Raum beansprucht dabei die Beschreibung der wasserfreien Chloride MCl_3 . Der Band wurde von offensichtlich deutschsprachigen Autoren in englischer Sprache abgefasst. Obschon für eine endgültige Beurteilung auch der zugehörige Band C 4b zur Verfügung stehen sollte, darf schon hier die Aufteilung des Stoffs in einen allgemeinen, vergleichenden Teil C 4a und einem spezielleren Teil C 4b begrüsst werden. Gerade bei den Lanthaniden ist ein Vergleich der Eigenschaften oft von besonderem Interesse. Probleme der Stoffabgrenzung ergeben sich zwischen dem vorliegenden Band und zur Zeit noch nicht bekannten zukünftigen Bänden in der C und D Reihe, welche die Koordinationschemie und die physikalischen Eigenschaften von Lanthanidionen in Kristallgittern zum Inhalt haben werden. Der vorliegende Band enthält im Abschnitt 11.2.7.6.2 z.B. EPR Daten der Lanthanid(III)-Ionen in den Wirtsgittern $MCl_3 \cdot 6H_2O$ ($M = Y, Nd, Yb$) und $MCl_3 \cdot 7H_2O$ ($M = La, Pr$). Andere Wirtsgitter wurden dagegen nicht einbezogen. Optisch-spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen $MCl_3 \cdot nH_2O$ werden nicht beschrieben, und es fehlt der nötige Hinweis auf die Nummer des Bandes, der diese Lücke schliessen wird. H. Güdel

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher

Keine Besprechung.

Lehrbuch der Chemie.

Anorganische und allgemeine Chemie.

Von U. Quante, W. Thomas.

Verlag Moritz Diesterweg Frankfurt a.M./Berlin/München
Verlag Sauerländer Aarau/Frankfurt a.M./Salzburg.

Simple Methods for Identification of Plastics.

By Dietrich Braun.

Carl Hanser Verlag München/Wien.

Introduction to Industrial Polymers.

By Henri Ulrich.

Carl Hanser Verlag München/Wien.

Two-Dimensional Nuclear Magnetic

Resonance in Liquids.

By Ad Bax.

Delf University Press.

D. Reidel Publishing Company Dordrecht (Holland),

Boston/London

Firmenhandbuch Chemische Industrie

1982-1984. Bundesrepublik Deutschland und Berlin (West)

Econ Verlag GmbH Düsseldorf/Wien.

Giulio Natta

Present significance of his scientific contribution

Editrice di Chimica S.R.L. Milano.

Kompendium der allgemeinen und anorganischen Chemie.

3. überarbeitete Auflage.

Von Peter Hermann.

Gustav Fischer Verlag Stuttgart/New York.

Interfacial Synthesis, Volume III:

Recent Advances.

By Charles E. Carraher, Jr. and Jack Preston.

Marcel Dekker, Inc. New York and Basel.

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

System Technik AG (SYSTAG) — ein dynamischer Kleinbetrieb stellt sich vor

Firma-Entwicklung

Die P. Meier Elektronik wurde im August 1965 in Horgen gegründet. Als Ingenieurbüro auf dem Sektor Temperaturregelung wurde in Horgen die Tätigkeit mit 2 Angestellten aufgenommen. Mit den ersten selbst entwickelten und produzierten Temperaturreglern für den Laboreinsatz erreichte der Jung-Ingenieur ETH, Peter Meier, einen ausgezeichneten Ruf auf dem Chemieplatz Basel. So war es weiter nicht verwunderlich, dass nicht nur Aufgaben im Sektor Temperatur-, Mess- und Regeltechnik gelöst wurden, sondern auch komplexe Systeme für die Labor-Automation und Pilot-Plant-Anlagen. Die Stärke der Firma P. Meier Elektronik war schon damals die Flexibilität und die Empfänglichkeit für alle nur erdenklichen kundenspezifischen Probleme. Man arbeitete auf den Gebieten NF, HF, auf Stark- und Schwachstrom, Telefonie sowie Maschinensteuerungen, die man für namhafte Firmen entwickelte.

Im Jahre 1971 wurde dann die System Technik AG (SYSTAG) gegründet, welche sich

mit Entwicklungen und dem Verkauf befasst, währenddem die P. Meier Elektronik AG einen reinen Fabrikationsbetrieb darstellt. Um den gestellten Anforderungen gerecht zu werden und auch um Eigenentwicklungen zu realisieren, musste der Personalbestand 1971 bereits auf 15 Personen erhöht werden. Da die alten Büro- und Fabrikationsräumlichkeiten in Horgen eine den anwachsenden Bedürfnissen entsprechende Expansion der Firma verunmöglichten, wurde 1973 nach Rüschlikon übersiedelt, wo die entsprechenden Räumlichkeiten nach einem Umbau bezogen werden konnten.

Während den Rezessionsjahren hatte die Firmenleitung die weise Voraussicht, Neuentwicklungen zu realisieren, so unter anderem das modulare Regelsystem Combilab und die Laborregler der Reihen TCU-2 und TCU-6, damit man auch in Zukunft auf diesem Sektor konkurrenzfähig blieb. In dieser Zeit wagte man auch die ersten Schritte in die Minicomputertechnik, denn man hat rasch erkannt, dass in Zukunft die Computertechnologie das ganze Wirtschaftsleben, ob in der

Produktion oder in der Forschung, dominiert wird. Auf einem PDP-8 wurden die ersten Erfahrungen gesammelt, wobei die ersten Software-Programme für Kalkulationen und Lohnabrechnungen gebraucht wurden. Bei diesem einen Computersystem blieb es jedoch nicht, wie die folgende Tabelle aufzeigt:

Erster PDP-8	1971
Zweiter PDP-8	1975
PDP-11/03	1976
PDP-11/34	1976
Computerprüffeld mit PDP-8	1978
CAD-System für Printlayout	1980
µP-Entwicklungssystem	1980
HP 85	1981
Commodore CBM 8032	1981
Apple II	1981

In den folgenden Jahren wurden neben vielfältigen Spezial-Anfertigungen nach Kundenwünschen auch die Zusammenarbeit mit den namhaften Chemiefirmen Ciba-Geigy



Geschäftsleitung der System-Technik AG:

P. Meier, Geschäftsinhaber (Mitte)
 J. Hausmann, Betriebsleiter (links)
 R. Gianotti, Verkaufsleiter (rechts)

Steckbrief

Firmen-Gründung:

Meier Elektronik AG im August 1965
 System Technik AG im Mai 1971

Tätigkeiten:

Mess- und Regeltechnik
 Kundenspezifische Entwicklungen

Vertretungen:

Bundesrepublik Deutschland	Contraves GmbH	1980
Niederlande	Ankersmit Nederland	1980
Frankreich	Ankersmit France	1980
Belgien	Ankersmit Belgium	1980
Grossbritannien und Irland	Roth Scientific	1980
U.S.A. und Kanada	ASTRA Scientific	1981

und Sandoz vertieft. Mit der Sandoz wurden die Sicherheits-Kalorimeter Sikarex und Sedex sowie das Frühwarnsystem Oliwa entwickelt und in Lizenz produziert. Aus der langen Zusammenarbeit mit der Ciba-Geigy entstand ein hochentwickeltes, mit Mini-Computer unterstütztes Wärme-Fluss-Kalorimeter. Aus der Erfahrung mit diesen zwei renommierten Firmen heraus entwickelte die Systag ein Industrie-Kaskaden-Regelsystem A-1266, basierend auf 4-20 mA-Signalen mit über 30 verschiedenen Modulen. Da das Sicherheitsdenken am Arbeitsplatz immer gewichtiger wurde, musste auch auf diesem Gebiet mit der Entwicklung von (Ex)-Schutz-Geräten der Zone 0 und 1 sowie Temperaturtransmittern für Pt-100 und ESC-Messumformer-Speisegeräten eine heikle Arbeit bewältigt werden.

Für diese anspruchsvollen Aufgaben mussten auf dem Sektor Personal qualifizierte Ingenieure sowie weiteres Fachpersonal angestellt werden, so dass Ende 1980 die Belegschaft beider Firmen auf ca. 25 Personen angewachsen war.

Seit 1980 wird die System Technik AG durch verschiedene europäische Vertretungen in den entsprechenden Ländern mit den Geräten Sikarex, Sedex, Oliwa und Combilab repräsentiert (siehe Kästchen). Anfang 1981 wurde der Sprung mit einer eigenen Vertretung in die USA gewagt.

Für die Zukunft möchte man mit einer optimalen Serviceleistung sowie einem effizienten Verkaufsmanagement die Struktur der Firma erhalten und ausbauen. Dazu ist natürlich die modernste Technologie mit diversen Computersystemen notwendig, um den

Anforderungen unseres Kundenkreises gerecht zu werden. Dies bedeutet einen grossen persönlichen Einsatz und den Willen jedes Einzelnen, dieses Wissen zu erarbeiten (um immer up to date zu sein). Gleichzeitig erfordert es aber auch einen enormen Investitionsaufwand an technischen Anlagen, die bereitgestellt werden müssen, um auf dem hart umkämpften Markt weiterhin eine gute Position halten zu können.

Greifen wir einige besondere Geräte aus dem Programm heraus:

Combilab 1200

Das Combilab-System wurde für die Lösung unterschiedlichster Mess- und Regel-Probleme im Labor und in Pilot-Anlagen als modulares Vielzweck-Mess- und Regelsystem entwickelt.

Mit 20 verschiedenen Combilab-Modulen für Temperatur, Druck, pH, Sollwert-Programme, Grenzwert-Überwachung, Dosierung usw. können auch komplexe Mess- und Regelprobleme gelöst werden.

Es sind zwei Bauformen lieferbar:

- Stapelgehäuse für Laboranwendungen
- 19"-Chassis für Rackbauweise

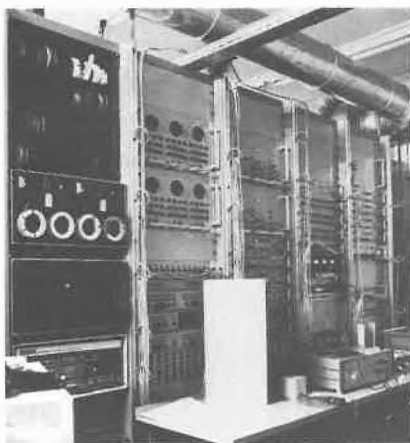
Die einzelnen Module sind über Bus-System (Flachbandkabel) miteinander verbunden, was ein einfaches Umstellen und Anpassen



Fabrikation



Entwicklung



Prüffeld

Tätigkeitsspektrum von SYSTAG

- Ingenieur-tätigkeiten
- Kundenspezifische Problemlösungs-Konzepte
- Vorprojekte für die Mess-, Steuer- und Regeltechnik

- Entwicklungsgebiet

Kundenspezifische Entwicklungen
(Ex)-Geräte
Nachrichtentechnik und Telefonie
Starkstrom-Schutztechnik
Modulsysteme für Labor und Produktion

- Sonderfertigung

Spezifische Problemlösung mit Combilab 1200
Spezifische Problemlösung mit Industrieregler-System A-1266
Kleinstserien nach Kundenspezifikationen

- Fertigung

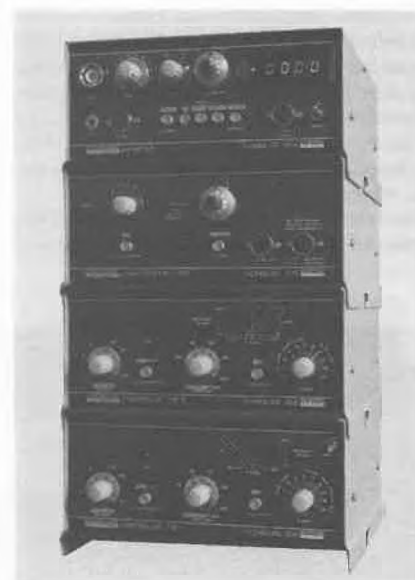
Produktions-Programm
Lohnarbeiten (Bestücken, Löt-, Verdrahten)

- Service-Leistungen

Reparaturdienst
Inbetriebnahmen
Instruktionen
Ausbildung

Entwicklungen

- Bezirkstelefonteinrichtungen für die SBB
- Generatorschutztestgerät für BBC
- Kontrastausgleichsgerät für Röntgenfilme
- Sicherheitskalorimeter Sikarex
- Sicherheitskalorimeter Sedex
- Frühwarnsystem zur Erkennung gefährlicher Exothermie Oliwa
- (Ex)-Interface direkt auf μ P-Bus (Intel)

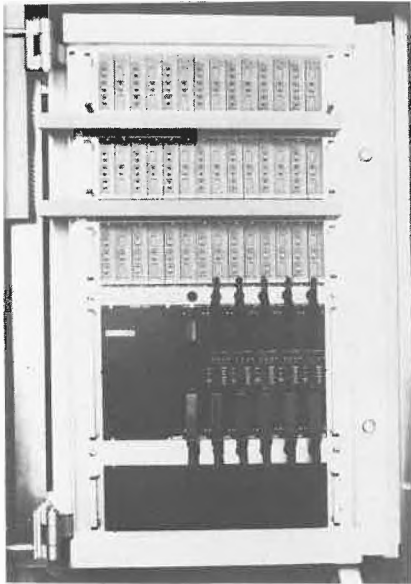


Combilab

an neue Aufgabenstellungen ermöglicht und dadurch den Anwendernutzen beträchtlich erhöht. **Leserdienst 24**

Oliwa

Immer wieder passieren in der Chemischen Industrie Verpuffungen oder Explosionen, obgleich in den meisten Fällen sorgfältige Sicherheitsprüfungen durchgeführt und Schutzvorkehrungen getroffen worden sind. Nun wurde ein On-Line-Warnsystem entwickelt, mit welchem Reaktoren und Lagertanks auf exotherme Prozesse wirkungsvoll überwacht werden können: das automati-



Oliwa

sche, rechnergesteuerte System zur Frühwarnung von exothermen Prozessen Oliwa. Das Oliwa kann einen progressiv zunehmenden Selbsterwärmungsprozess frühzeitig erkennen und einen, den Gefahrengrad repräsentierenden Alarm auslösen. Das Verfahren basiert auf dem Erfassen der Reaktionstemperatur und der Aussentemperatur und dem Errechnen der Temperatur-Anstiegsgeschwindigkeit und der Temperatur-Beschleunigung, unabhängig von Anlage- und Prozessparametern. Das Neue des Systems liegt also in seiner Fähigkeit, potentiell gefährliche thermische Entwicklungen im Frühstadium zu erkennen. Der daraus resultierende Zeitgewinn (im Durchschnitt 1 Stunde oder länger) ist der entscheidende Vorteil gegenüber den konventionellen Temperatur-Überwachungsmethoden. Mit einem Oliwa-System können gleichzeitig bis zu 5 Reaktoren oder Lagertanks überwacht werden. **Leserdienst 25**

Sedex

Das Sedex (Sensitive Detector of Exothermic Processes) ist ursprünglich als Sicherheits-Kalorimeter zur empfindlichen Bestimmung der Anfangstemperatur von exothermen Prozessen in Substanzen und Reaktionsgemischen konstruiert worden. Die Weiterentwicklung des Probenraumes und der Mess- und Regelelektronik ermöglicht heute darüber hinaus den Einsatz für viele wichtige thermische Sicherheitsuntersuchungen in der chemischen Industrie.

Einsatzbeispiele:

- Bestimmung der Starttemperatur der ersten Exothermie
- Adiabatische Kalorimetrie (mit automatischer Korrektur der Wärmekapazität des Probegefäßes)
- Quasi-Isotherme Kalorimetrie
- Messungen unter Druck bis 100 bar

Die charakteristischen Eigenschaften des Sedex sind:

- Hohe Messempfindlichkeit (0,5 W/kg)
- Realitätsnahe, betriebskonforme Arbeitsweise
- Rühren der Probe
- Beliebige Probegefäß verwendbar
- Begasung und visuelle Beobachtung der Probe während des Versuches sowie Zudosierung von Stoffen während der Messung
- Einfache Bedienung, hoher Bedienungskomfort
- Rationelle, wirtschaftliche Arbeitsweise, Gleichzeitiges Untersuchen von mehreren Proben
- Schnelle Verfügbarkeit der Untersuchungsergebnisse

Leserdienst 26

Sikarex

Das Sikarex 3 ist ein modulares Sicherheits-Kalorimeter-System für alle wichtigen thermischen Sicherheitsuntersuchungen in der chemischen Industrie. Es wurde aus den praktischen Bedürfnissen der Industrie heraus entwickelt und ermöglicht, Substanzen unter realitätsnahen Bedingungen auf ihre thermischen Eigenschaften zu testen.

Einsatzbeispiele:

- Bestimmung der Starttemperatur der ersten Exothermie
- Screening Methode für 3 Proben (z.B. Zersetzungsprüfung, DSC, DTA u.a.)
- Quasi-Isotherme und Isotherme Kalorimetrie
- Adiabatische Kalorimetrie (mit automatischer Korrektur der Wärmekapazität des Probegefäßes)

Die charakteristischen Eigenschaften des Sikarex 3 sind:

- Seine hohe Messempfindlichkeit ($Q_{min.} = 0,5 \text{ W/kg}$)

Produktionsprogramm

- Temperaturregler TCU-1,2,3,4,5,6,7,8
TCU-82, 84, 86
- Modulare Systeme COMBILAB-1200 25 Module
- Industrie-Kaskaden A-1266 basierend auf 4-20 mA mit (Ex)i-Schutz 30 Module
- Temperatur-Transmitter für Pt-100, in Vierleitertechnik, Schutzart IP00 / IP20
- Messumformer-Speisegeräte ESC-20, 22, 40, 50 in Zweidrahttechnik Zone 0 und Zone 1 Klasse 0,1 %
- Trenngeräte ESC-10 3-fach (Ex)i-G5-Relais Zone 0 und Zone 1
- Sicherheits-Kalorimeter Sikarex
- Sicherheits-Kalorimeter Sedex
- Frühwarnsystem Oliwa, zur Erkennung gefährlicher Exothermien
- Leistungs-Kalorimeter PPC, für präzise Verrechnung von Wärme- und Kälteenergie ΔT typ. 0,02°C

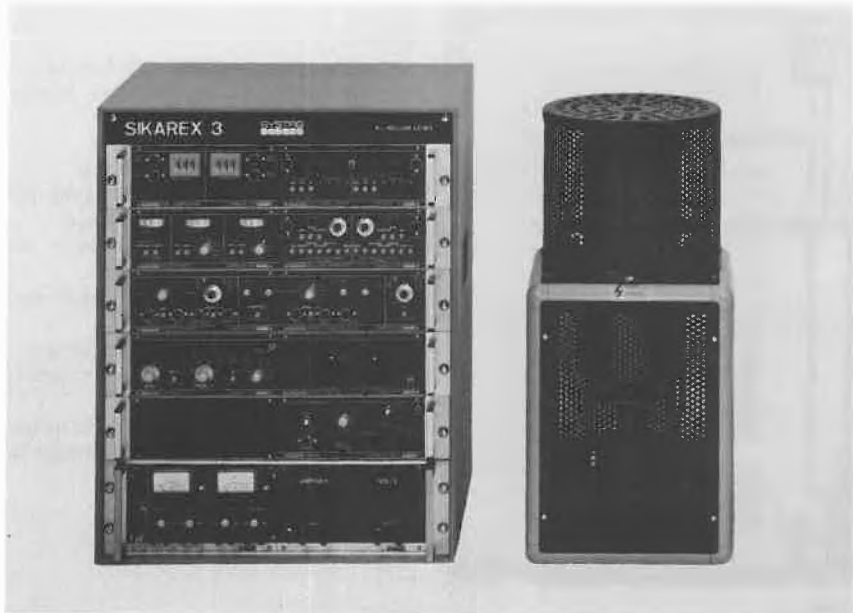


Sedex



- Die Möglichkeit, mit grossen Probevolumen (20 cm³) und damit unter realitätsnahen Bedingungen zu testen
 - Die für Verpuffungen ausgelegte Mechanik
 - Die Vielfalt der realisierbaren Testmethoden
 - Messungen unter Druck bis 100 bar
 - Die modulare Bauweise, die einen kostengünstigen Einstieg in die Sicherheitskalorimetrie ermöglicht und die spätere Systemanpassung an wachsende Anforderungen erlaubt.
- Leserdienst 27

Anmerkung der Redaktion: Zum «Seveso-Unfall» brachte CHIMIA/Chemie-Report verschiedene Beiträge. U.a. wurden Sicherheitsuntersuchungen mit dem Sikarex 3 durchgeführt. Beachten Sie dazu bitte den Artikel von Hans Künzi in Nr. 3/82, Seiten 162-168.



Sikarex 3

Laboratoriumstechnik

Bestimmung der Korngrösse bis 0,02 µm

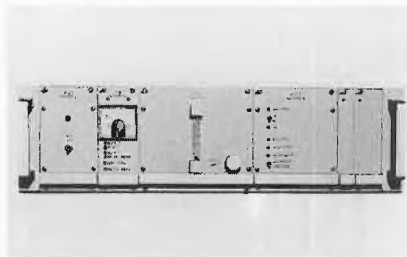
Dieser neu entwickelte Analysator erlaubt eine Bestimmung der Teilchengrösse im Bereich von 0,02 µm bis einige 10 µm und von 10 µm bis einige 100 µm. Die Analyse beruht auf dem Sedimentationsgesetz nach Stokes. Je nach Durchmesser der Teilchen erfolgt die Sedimentation mit verschiedenen Geschwindigkeiten. Mit Hilfe eines Photometers kann, unter Berücksichtigung der Absorption, auf die Teilchengrösse zurückgeschlossen werden. Beim Messbereich ab 10 µm erfolgt die Sedimentation durch natürliche Gravitation. Eine elektronisch gesteuerte Zentrifuge erlaubt bei 5000 UpM eine Messung der Teilchengrösse bis 0,02 µm. Das Gerät zeichnet sich besonders durch den einfachen Bedienungskomfort aus. Ein integrierter Drucker zeichnet fortlaufend alle Analysendaten auf. Auch wird eine Sedimentationskurve und ein Histogramm mit der Teilchengrössenverteilung aufgezeichnet. Das mikroprozessor gesteuerte Gerät verfügt über eine Selbstüberwachung. Bedienungsfehler oder Funktionsfehler werden sofort digital angezeigt.

Leserdienst 28

On-Line-Messung organischer Lösemittel

Einen markanten Fortschritt gemacht hat die Meccos durch die Entwicklung neuer Technologien für Anwendung und Betrieb von

Gashalbleitern. Das neue Messsystem gestattet weitgehend wartungsfreie On-line-Messungen, auch unter harten Industriebedingungen. Dabei überwacht eine Zentraleinheit laufend Nullpunkt und Kalibrierwerte. Die Sensoren haben eine gute Langzeitstabilität bei hoher Auflösung. Die Grundkonzeption des Gerätesystems besteht in der Unterteilung in Baugruppen mit



unterschiedlichen Funktionen. Sie sind als 19"-Einschübe in Tischgehäuse oder Baugruppenträger für Schalttafeln lieferbar.

Leserdienst 29

Duresist-Glasrohrleitungssystem mit doppelter Sicherheit

Schott demonstrierte zur Achema 1982 drei verschiedene Rohrleitungssysteme aus Borosilicatglas «Duran»:

«Boresist» von DN 40 bis DN 150 für Abwasser und Lüftung, KF-Prozessrohrleitungen DN 15 bis DN 300 und «Duresist» von DN 25 bis DN 150 für höhere Druckbe-

reiche und korrosive Medien in Chemie und Pharmazie.

Die neueste Entwicklung stellt das «Duresist»-System dar. Die Bauteile aus Borosilicatglas «Duran» werden von Flansch zu Flansch von einem metallischen Mantel umhüllt. Das ermöglicht den Einsatz auch bei höheren Anforderungen und Drücken bis zu 8 bar Überdruck. Sowohl das Glasteil als auch der Mantel sind für den maximalen Betriebsdruck ausgelegt und bieten somit dem Anwender doppelte Sicherheit.

Das bei der KF-Prozessrohrleitung bewährte Flanschsystem liegt ebenfalls bei «Duresist» zugrunde und bietet damit die Vorteile der Auswinkelbarkeit: Leichte, spannungsfreie Montage und einfaches Verlegen von Rohrleitungsstrecken mit Gefälle. Alle Systeme werden durch ein breites Programm korrosionsfester Armaturen und Pumpen aus Borosilicatglas «Duran»/PTFE bzw. Stahl/PTFE ergänzt. Aus dieser Palette verdienen zwei Neuentwicklungen besondere Aufmerksamkeit:

Die Magnet-Kreiselpumpe, basierend auf der Normgrösse 32-160, mit «Duran»-Gehäuse und PTFE-Laufrolle, und der Kompakt-Kugelhahn, DN 25-DN 50, mit Universalanschluss für alle Flanschausführungen.

Leserdienst 30

HPLC in der Qualitätskontrolle

Der QA-I ist das erste HPLC-System, das ausschliesslich für die speziellen Anforderungen der Routine HPLC-Analytik ent-

wickelt wurde. Dieses Gerät garantiert einfachste Bedienung — schliesst Fehlbedienungs-möglichkeiten aus — ist nicht anfällig gegen technische Störungen und ist weitgehend wartungsfrei. Ein einziger Pumpenhub sorgt während einer Analyse für den gewünschten Lösungsmittelfluss. Nach Abschluss der Analyse fährt der Kolben wieder



zurück und die Spritze wird für den neuen Zyklus (Analyse) gefüllt. Ein automatisches Injektionssystem sorgt für den unbeaufsichtigten 24 Stunden-Betrieb des Systems. Als Säule wird das radial komprimierende Trennsystem RCSS benutzt. Damit wird eine lange Säulenlebensdauer und hohe Reproduzierbarkeit gewährleistet. Als Detektorsystem wird ein Festwellenlängen-Detektor eingesetzt, mit dem auch die Möglichkeit besteht, beim Einsatz einer Zink- oder Cadmiumlampe bei niedrigen Wellenlängen zu messen. Eine Computer-Schnittstelle für externe Datenaufzeichnungs- und Auswertungssysteme ist serienmässig eingebaut.

Leserdienst 35

Die neuen Ceran®-Labor-Schutzplatten von Schott. — Seit es Brenner gibt, war kein Schutz so perfekt.

Die neue Ceran®-Labor-Schutzplatte löst das Hauptproblem, das mit den üblichen Asbestschutzplatten im Labor bisher nicht zu ver-



meiden war: sie gibt beim Erhitzen keine gesundheitsschädlichen Stoffe ab.

Die gute Durchlässigkeit der Ceran®-Labor-Schutzplatte für Infrarot-Strahlung bewirkt eine verlustarme Weitergabe der Wärmeenergie an das zu erhitzende Gut. Dadurch sparen Sie Zeit und Energie von 20% und mehr.

Bei der Arbeit im Labor ist Überkochen und Verschütten von aggressiven Medien in der Praxis unvermeidlich. Selbst hochaggressive Medien können der Ceran®-Labor-Schutzplatte nichts anhaben.

Die Temperaturwechselbeständigkeit der Ceran®-Labor-Schutzplatte ist extrem gross. Sie reicht von -200 bis +700°C.

Leserdienst 36

Kratos MS 80 Autoconsole Integriertes GC-MS-DS-System

Kratos MS 80 Autoconsole stellt einen bedeutenden Fortschritt in der Steuerung und Überwachung des Massenspektrometers dar. Die meisten Funktionen des MS 80 wurden unter die Kontrolle des Datensystems gebracht, das Gerät kann nun über die Tastatur des Datensystem-VDU-Terminals bedient werden, wodurch die Bedienung entscheidend vereinfacht und beschleunigt wurde.

Wichtige neue Gerätefunktionen wie

- automatisches Peak-Matching
- magnetisches Peakspringen
- Wahl der Masse über die Tastatur des VDU-Terminals

gehören zur Standardausstattung.

Die Datensystemsteuerung erlaubt die Wahl der wichtigsten Geräteparameter wie Auflösung, Elektronenstrom, Scangeschwindigkeit, Narrow-Scan und Verstärkerbandbreite.

In der gleichen Art werden die verschiedenen Betriebsarten des Massenspektrometers wie EI, CI, ACE, positive und negative Ionen kontrolliert. Die Ionenquellenfokussierung wird erheblich vereinfacht durch die automatische Peakwahl und kontinuierliche Bildschirmdarstellung von Intensität und Auflösung.

Kratos MS 80 Autoconsole stellt ein spezielles benutzer-orientiertes System für den Einsatz in einem grossen Anwendungsbereich der organischen Chemie dar, in dem die neuesten Entwicklungen der Massenspektrometrie berücksichtigt wurden.

Leserdienst 37

Ein Automat für alle Titrationsbereiche

Die Wasserbestimmung nach Karl Fischer hat jetzt bei Mettler einen neuen Akzent erfahren: Die verfeinerte Version des Mettler Memo-Titrators (DL40RC) stellt sicher, dass alle, selbst die neuen 2-Komponenten-Titrier-

mittel für die KF-Titration in ein bis zwei Minuten zu genauen Resultaten führen. Im Anzeigefeld des Gerätes erscheinen die Messwerte gleich umgerechnet in %, ppm usw. Wer einen Drucker (Mettler GA40) anschliesst, erhält die Resultate inklusive dieser Masseinheiten als Streifenbeleg. Die Nachweisgrenze liegt bei mind. 10 ppm Wasser besonders tief. Die FK-Titration in einer Umgebung mit hoher Luftfeuchtigkeit wird problemlos bewältigt. Die Version DL40RC lässt sich durch ein Fremdgerät ansteuern, z.B. durch den Probenwechsler Rototitrator RT40 oder das von Büchi Flawil (Schweiz) produzierte Gerät zur automatischen Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Nach wie



vor ist gewährleistet, dass der Chemiker seine bestehenden Analysenvorschriften (nebst KF aus allen übrigen Titrationsbereichen) mühelos abspeichern sowie neue Parameter erarbeiten und optimieren kann. Routineanalysen im Betrieb hingegen übernehmen Hilfskräfte rasch selbständig, da sich die wenigen Bedienungsgriffe sofort einprägen.

Leserdienst 38

Drei neue Mikroprozessorgesteuerte pH-Meter von Beckman

Beckman stellt drei neue pH-Meter der pHITM-Baureihe vor: Die Modelle pH 41, 43 und 63.

Alle drei Modelle bieten folgende Standardmerkmale:

- Mikroprozessorstuerung
- Modularbauweise
- wasserdicht abgedichtetes Gehäuse
- wasserdicht gekapselte Drucktasten
- gut ablesbare Flüssigkristallanzeige
- Bedienungsaufforderung durch Symbolanzeige
- automatische Ermittlung des stabilisierten Messwertes (AUTO READ ein/aus)
- pH/Absolut-mV-Messung
- Schreiberanschlussmöglichkeit
- Selbstdiagnostest
- Warnmeldung bei fehlerhafter Bedienung oder Störung

- automatische Temperaturkompensation und -messung (mittels eines zusätzlichen Temperaturfühlers)

zusätzlich:

beim PHI 41 (für Routineaufgaben im Industrielabor):

- Eichautomatik
- automatische Puffererkennung
- manuelle Temperatureingabe

beim PHI 43 (für vielseitige Anwendungen):

- 1-Punkt-Eichung (mit jedem beliebigen Puffer)
- 2-Punkt-Eichungen (mit zwei beliebigen Puffern)
- Relativ-mV-Messung unabhängig von der pH-Eichung
- manuelle Temperatureingabe

beim PHI 63 (zur Anwendung im Qualitätskontrolllabor):

- Eichautomatik
- automatische Puffererkennung
- automatische Elektrodensteilheitskorrektur
- Druckeranschlussmöglichkeit (Zusatz)

Leserdienst 39

Neues radial komprimierendes Trennsystem

Zum bewährten Säuleinhalter RCM-100 für Rad-Pak Kartuschen gibt es jetzt einen neuen Säuleinhalter — das Z-Module. Für das Z-Module wird ein erweitertes Programm an Rad-Pak Kartuschen angeboten. Alle μ -Bondapak Stahlsäulen-Packungen sind jetzt auch als Rad-Pak Kartuschen lieferbar, daneben auch Ionentauscher-Säulen und RP-Säulen anderer Hersteller. Alle diese neuen Kartuschen und die bisher in unserem Programm befindlichen Kartuschen lassen sich mit dem Z-Module betreiben. Soweit kann man mit diesem System jede Trennung, für die man eine Stahlsäule benutzt, ebenfalls unter gleichen Laufmittelbedingungen durchführen. Das System gewährleistet schnellere Trennung bei der Methodenentwicklung und bei der Qualitätskontrolle. Grössere Flussraten und die leichte Austauschbarkeit der Säulen bedeuten einen



zwei bis zweieinhalb mal höheren Probandurchsatz pro Zeiteinheit als bei herkömmlichen Stahlsäulen.

Leserdienst 40

Trennprobleme in der präparativen LC

Die vier verschiedenen präparativen Flüssigkeits-Chromatographen, mit dem exklusiven SA-Kolbenpackungssystem, erlaubt Ihnen die Auswahl des passenden Gerätes



für Ihre Anwendung. Bei garantierter Wirtschaftlichkeit, hoher Flexibilität, grosser Leistung und einer preisgünstigen Säule, die sich praktisch „selbst packt“, sind Ihre hohen Ansprüche voll erfüllt. Durch Verwendung aller handelsüblichen stationären Phasen sind Sie nicht an feste Bezugsquellen gebunden und könne billige Grosspackungen statt teure Einzelpackungen kaufen. Diese, sowie weitere Vorteile erklären wir Ihnen gerne bei einem näheren Kontakt.

Leserdienst 41

Modell LC-21, ein Leitfähigkeits-Detektor für die Ionen-Chromatographie von Perkin-Elmer

Der neue Leitfähigkeits-Detektor Modell LC-21 von Perkin-Elmer verwandelt in Verbindung mit einem Pumpen-System jeden Flüssig-Chromatographen in einen Ionen-Chromatographen.

Die Ionen-Chromatographie (IC) ist ein Flüssig-Chromatographie-Verfahren, mit dem anorganische Anionen (Chloride, Nitrate, Sulphate, Bromide etc.) in Lösungen getrennt und quantifiziert werden können. Ausserdem können auch gewisse organische Anionen wie Acetate und Formate chroma-

tographisch bestimmt werden. Anionen werden nach Massgabe ihrer Valenz und ihres Ionenradius in der IC-Säule zurückgehalten. Die Elutions-Charakteristik wird durch die Modifikation des pH-Wertes und der Ionenstärke der mobilen Phase gesteuert. Der Leitfähigkeits-Detektor LC-21 misst den elektrischen Leitwert des Eluenten und spricht daher auf jede ionische Analysesubstanz an.

Typische Anwendungen sind: Überwachung von Trinkwasser, natürlichen Gewässern und Industrieabwässern. Analyse von Lösungen der galvanischen Oberflächenveredlung, Bestimmung von Halogeniden in organischen Chemikalien und Polymeren sowie Untersuchungen im Rahmen des Umweltschutzes. Der leicht bedienbare, zuverlässige Detektor bildet eine Hochleistungs-Säule für die Anionen-Trennung, wobei keine zusätzliche «Suppressor»-Säule erforderlich ist.

Leserdienst 42

Fototitration wird einfacher

Schon die Mettler Fototitriergeräte DK18/DK19 brachten die chemische Analysetechnik einen bedeutenden Schritt weiter. Denn bei der klassischen Titration auf Farbumschlag musste der Endpunkt nicht mehr mühsam von Auge bestimmt werden, sondern er wurde von einer Sonde automatisch ermittelt. Die konsequente Weiterentwicklung dieser Technik bringt nun als Resultat die neuen fotoelektrischen Sonden, die Mettler Phototroden DP550 und DP660. Für Lichtquelle und Signalverarbeitung ist man jetzt nicht mehr auf externe Geräte angewiesen; beides ist miniaturisiert in der Sonde integriert. Das vereinfacht die Handhabung, erhöht die Betriebssicherheit und reduziert den Preis.

Sonnenlicht und künstliche Beleuchtung haben keinen Einfluss auf die Messung, weil durch die hochfrequente Lichtmodulation Störungen durch externe Lichtquellen nahezu ausgeschaltet werden.

Die neuen Mettler Phototroden können sehr vielseitig eingesetzt werden. Typische Anwendungsgebiete sind Wasseranalytik, Komplexometrie, Galvanik, etc.

Von den herkömmlichen Elektroden unterscheiden sich die Mettler Phototroden durch



einfachere Bedienung und längere Lebensdauer; dies bei nur unwesentlich höherem Preis.

Leserdienst 43

Verfahrenstechnik

Deltaflux ersetzt die Messblende

Durchflussmessung mit Wirkdruckgebern und Transmittern ist traditionell Stand der Technik.

Deltaflux ist ein magnetisch-induktives Durchflussmessgerät in Sandwichbauform (mit geschaltetem Gleichfeld) und einer



hochwertigen Meßstrecke aus Sinterkorund (Al_2O_3) 99,7% und Elektroden aus Platin. Deltaflux bietet gegenüber dem Wirkdruck-Messverfahren folgende Vorteile:

1. Kurze Einlaufstrecke max. 3D
2. Kleine Querschnittsverengung, kein Druckverlust
3. Lineares Meßsignal bei Messbereichsbreiten von 10:1
4. Einfache Montage und Installation
5. Messtoleranz $\pm 2\%$ vom Messwert
6. Hohe Langzeitstabilität der Messgenauigkeit
7. Preislich konkurrenzfähig gegen Wirkdruckmeßsysteme

Der zugehörige Messverstärker F 200 liefert ein durchflussproportionales Strom- und Frequenzsignal.

Deltaflux ist in den Nennwerten 15-100 ab Lager lieferbar. **Leserdienst 47**

Wirtschaftliche Rückgewinnung von Lösungsmitteln aus Abluftströmen

Die Rückgewinnung von Lösungsmitteln aus Abluftströmen (z.B. in Papier- oder Aluminiumfolien-Veredelungsbetrieben) wird aus Umwelt- und Wirtschaftlichkeitsgründen immer wichtiger. Anlagen hierzu benutzen die Prinzipien von Absorption-, Destillation- oder Desorption.

In einer Absorptionskolonne beispielsweise wird zuerst die beladene Abluft von den Lösungsmitteln befreit. Als Absorptionsflüssig-

keit lässt sich je nach Lösungsmittelgemisch Wasser oder eine geeignete organische Flüssigkeit einsetzen. Diese Flüssigkeit wird anschließend regeneriert und wieder zur Absorptionskolonne zurückgeführt.

Mit dem Einsatz organischer Absorptionsflüssigkeiten (z.B. bei der Rückgewinnung von Methyläthylketon), und durch spezielle Regenerationsverfahren, können die Lösungsmittel nahezu wasserfrei zurückgewonnen werden.

Die Sulzer-Packungen (z.B. «Mellapak®») gewährleisten sowohl für die Absorptions- als auch für die Regenerationsstufe eine optimale und energiesparende Lösung (hohe Kapazität und Wirksamkeit, kleiner gasseitiger Druckabfall). Versuche im Pilotmassstab, die Sulzer jeweils durchführt, geben genauen Aufschluss über die Rückgewinnungsmöglichkeiten.

Je nach Abluftmenge und Beladung liegen die Betriebs- und Amortisationskosten zwischen 0,40 und 0,80 Fr. je Kilogramm zurückgewonnenes Lösungsmittel.

Leserdienst 48

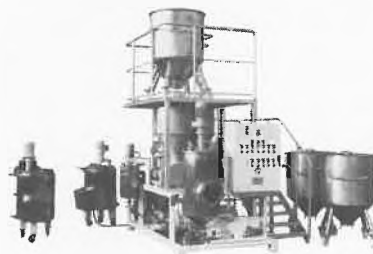
ZAKA 1000

Eine Produktionsmaschine zur kontinuierlichen Herstellung von Zahncreme aller Art. Brogli-Kompakt-Zahncreme-Automat mit einer Stundenleistung von 1000 Litern Fertigprodukt.

Brogli ist ein Pionier in der Herstellung von kontinuierlich arbeitenden Maschinen zur Zahnpasta-Herstellung.

Die Vorteile einer kontinuierlichen Arbeitsweise liegen auf der Hand:

1. geringerer Platzbedarf der Anlage
2. kleinerer Strombedarf
3. kontinuierlicher Anfall von Fertigprodukt, welches direkt auf die Abfüllmaschine geleitet werden kann
4. einfachere Bedienung und Reinigung
5. automatischer Betrieb



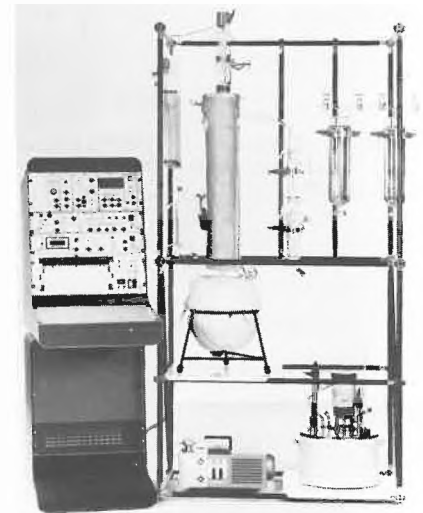
Die Idee der ZAKA-1000 ist es, dann zu produzieren, wenn die Abfüllmaschine bereit ist. Von der Produktionsmaschine direkt in die Abfüllung ohne aufwendige Zwischenlagerung und Gefahr der Kontaminierung des Produktes.

Fragen Sie auch an betreffend der kontinuierlichen und automatischen Beschickung der Rohstoffe.

Eine solche Anlage wurde an einen bedeutenden Hersteller von Zahncreme in Italien geliefert. **Leserdienst 49**

Apparat zur Destillation von Rohpetroleum

Die Methode dieser Destillation ist unter D 2892 im Jahrbuch der ASTM-Normen, Band 24, beschrieben. Es handelt sich hierbei um die Destillation von Rohpetroleum; diese Methode ist ebenso anwendbar zur Destillation von Erdölfractionen und verarbeitetem Erdöl durch weitere Raffination, z.B. Ausfällen, Normaldruckdestillation usw., wie auch zur häufigsten Anforderung an eine Destillation: der Regelung und Überwachung einer technischen Anlage. Der



Temperaturbereich, den dieser Methode abdeckt, erstreckt sich von dem ersten Siedepunkt der Probe, die destilliert wird, bis zu einem nicht spezifizierbaren Maximum, das bestimmt wird von den Anforderungen jedes Benutzers, der Art der Probe und den physikalischen Möglichkeiten der benutzten Anlage. Falls ein typisches Erdöl destilliert wird, so kann üblicherweise eine Temperatur von ca. 400°C erreicht werden. **Leserdienst 50**

Neue Firmenschriften

Varian präsentiert eine breite Palette interessanter Anwendungen

VIA 15/3, die neueste Ausgabe der regelmäßig erscheinenden Kundenzeitschrift von Varian enthält Berichte über neue Instrumente sowie interessante Beschreibungen aktueller Anwendungen.

In der Rubrik 'Practical LC' wird die Bestimmung von Aminosäuren und VMA mit Hilfe der Hochleistungs-Flüssigchroma-

tographie gezeigt. Praktische Anwendung der Gaschromatographie erhält der Leser am Beispiel der Analyse von basischen Nitrogenaromen in eiweissreichen Lebensmitteln demonstriert. Dabei wird das Verfahren erläutert, wie sich die Komponenten durch die Verwendung einer Silizium-Kapillarsäule und eines nitrogen-spezifischen Detektorsystems trennen lassen. Ein weiterer Artikel ist der direkten Bestimmung von C-C-Verbindungen mit dem XL-200 NMR-Spektrometer von Varian gewidmet.

Das in VIA 15/3 vorgestellte Graphitrohr-System GTA-95 ist ein leistungsfähiges Zubehör für das Atom-Absorptions-Spektrophotometer AA-975 von Varian. VIA 15/3 enthält ausserdem eine Beschreibung der neuen Generation von intelligenten UV-VIS und UV-VIS-NIR Spektrophotometern der Serie 2200/2300. Anhand des Chromatographie-Datensystems VISTA-PLUS und des computergestützten Spektroskopie-Systems DMS-PLUS werden die verschiedenen Anschlussmöglichkeiten von Varian Instrumenten an Personal-Computer aufgezeigt.

VIA 15/3 ist erhältlich in englischer Sprache mit:
Leserdienst 51

Gefährdete Innovation?

Die weltweite Flut von Umweltschutz- und Sicherheitsgesetzen und das Fehlen einer internationalen Harmonisierung tragen zu einer kaum mehr kontrollierbaren Steigerung der Entwicklungs- und Herstellungskosten von Farbstoffen bei, die schlussendlich zu einem guten Teil vom Konsumenten getragen werden müssen. Darüber hinaus gefährden die überbordenden Anforderungen auch die Entwicklung von neuen, umweltfreundlichen Produkten, erklärte Dr. H. Bertsch, ein Direktor der Bayer AG und scheidender Präsident der ETAD (Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry) in seiner Abschiedsadresse anlässlich der ETAD Generalversammlung am 14. Mai in Altenberg-Köln.

Der internationale Oekologie- und Toxikologie-Verband der Farbstoffindustrie umfasst heute 31 Mitgliedfirmen, in Westeuropa, Nord- und Südamerika, Japan und Indien, welche zusammen über 90% der Farbstoff-Weltproduktion repräsentieren (ausgenommen COMECON und China). Im Rahmen der ETAD bearbeiten die Mitgliedfirmen gemeinsam oekologische und toxikologische Probleme im Zusammenhang

mit synthetischen, organischen Pigmenten und Farbstoffen. ETAD sucht eine offene und enge Zusammenarbeit mit den zuständigen Behörden und Regierungsstellen und setzt sich dabei für massvolle Gesetze ein, welche einen echten Beitrag zur Erhöhung der Sicherheit bringen ohne aber kontraproduktiv zu sein.

Der neugewählte Präsident für das Amtsjahr 1982/1983, Dr. J.S. Gow, stellvertretender Vorsitzender der ICI Organics Division, bezeichnete den kürzlichen Entscheid der 11 führenden U.S. Farbstoff-Hersteller, der ETAD beizutreten, als einen Meilenstein in der Geschichte der ETAD. Dieses Ereignis macht ETAD zur weltumspannenden Vertreterin dieses Industrie-Sektors und wird wesentlich zur effizienten Lösung der noch anstehenden oekologischen und toxikologischen Probleme beitragen.

Der Jahresbericht 1981, welcher auch allgemeine Informationen über die ETAD sowie ein Kapitel über deren Anstrengungen zur Erhöhung der Sicherheit beim Gebrauch und bei der Verwendung der organischen Pigmente und Farbstoffe umfasst, kann beim Sekretariat der ETAD, Postfach, CH-4005 Basel 5, Schweiz, solange vorrätig, bezogen werden.
Leserdienst 52

Chemie-Wirtschaft

Industriestatistik 1981:

Die Schweizer Chemie zählt 62'772 Beschäftigte in 354 Betrieben

Die um 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 1981 in 8'738 Betrieben insgesamt 693'243 Arbeitskräfte beschäftigt wurden. Gegenüber den im Jahre 1980 ermittelten Resultaten ist eine Zunahme von 1'482 Arbeitskräften (+ 0,2%) und ein Rückgang von 80 Betrieben (- 0,9%) zu verzeichnen.

In der chemischen Industrie zählte man 354 Betriebe (- 0,8% gegenüber 1980), d.h., 4,1% der gesamten Industriebetriebe, und 62'772 Beschäftigte (- 0,5%), was 9,1% des Beschäftigungstotalen in der Industrie entspricht. Von den 62'772 Beschäftigten waren 46'420 oder 74,0% Männer und 16'352 oder 26,0% Frauen. 45'160 Beschäftigte (71,9%) waren Schweizer, 17'612 (28,1%) waren Ausländer.

Ordnet man die chemische Industrie, die nach der Maschinen- und Metallindustrie mit 3'125 Betrieben (35,8%) und 332'471 Beschäftigten (48,0%) den zweitwichtigsten Industriezweig der Schweiz darstellt, nach Betriebsgrössen, so hatten 1981 10 Betriebe 0 bis 5 Beschäftigte, 12 6 bis 9 Beschäftigte, 67

10 bis 19 Beschäftigte und 112 20 bis 49 Beschäftigte; 63 Betriebe zählten 50 bis 99 Beschäftigte, 44 100 bis 199, 30 200 bis 499, 7 500 bis 999 und nur 9 über 1000 Beschäftigte.

Die Schweizer Chemie im Jahre 1981

Mit 4,1% aller Industriebetriebe und 9,1% des in der Industrie beschäftigten Personals ist die chemische Industrie nur von mittlerer Bedeutung. Aufgrund ihres Produktionsvolumens und des Umfangs ihrer Exporte kommt ihr in der schweizerischen Volkswirtschaft jedoch ein grosses Gewicht zu: Im Jahre 1981 wurden chemische Produkte im Wert von 10,6 Mrd. Fr. exportiert, was 20,1% der schweizerischen Gesamtausfuhr entspricht. Da die chemische Industrie im selben Zeitraum Waren im Wert von 6,5 Mrd. Fr. importierte, führte sie der nationalen Volkswirtschaft mit dem Aktivsaldo ihrer Handelsbilanz 4,1 Mrd. Fr. zu.

Chemiebetriebe in der ganzen Schweiz

Die jährlich vom Bundesamt für Statistik durchgeführte Erhebung bei den industriellen Betrieben (Industriestatistik) widerlegt die oft geäusserte Ansicht, die chemische Industrie konzentriere sich nur auf Basel. Unbestreitbar spielt diese Region — insbesondere wegen der multinationalen Tätigkeit ihrer 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 Chemiebetriebe, in welchen 24'180 Personen beschäftigt sind (dies entspricht 38,5% des in der Chemie tätigen Personals). Basel-Land beschäftigt 6'106 Personen (9,7% des Chemiepersonals) in 33 Betrieben. Die übrigen 314 Betriebe der chemischen Industrie mit 32'486 Arbeitern und Angestellten verteilen sich auf die restlichen Kantone. Die wichtigsten sind: Aargau (9,9% des Chemiepersonals), Wallis (8,5%), Zürich (8,2%), Bern (5,5%), Genf (4,6%), St. Gallen (2,2%), Waadt (2,0%), Graubünden (1,8%) sowie Freiburg (1,5%).

37,9% des Chemiepersonals in kleinen und mittleren Betrieben beschäftigt

Die für die Schweiz, wo die Grossunternehmen eher Ausnahme sind — nur 60 von 8'738 Industrieunternehmen beschäftigen mehr als 1'000 Personen (davon sind 9 Unternehmen aus der Chemiebranche) — charakteristische Vielfalt widerspiegelt sich in den folgenden Zahlen: Während 38'979 Personen (62,1% des Chemiepersonals) in 16 in der Statistik als gross bezeichneten Chemieunternehmen (mit über 500 Beschäftigten) tätig sind, zählt man eine Mehrheit von kleineren und mittleren Betrieben, nämlich 201 mit weniger als 50 und 137 mit 50-499 Angestellten und Arbeitern.

Forschung, Wissenschaft

Essay

Forschen wir richtig? Gedanken zur Forschungs-Situation, Methodologie und Effizienz*

F. Moser

Techn. Universität Graz, Kopernikusgasse 24, A-8010 Graz

Abstract

Research methodology and research efficiency are subjects hardly dealt with within the scientific communities of chemists or chemical engineers. Mostly it is taken for granted that scientists know about the means and ways to carry out research and research projects. Experience has shown that this is not always the case. For this reason the author endeavours to bring up the different research methods, compare them and evaluate their shortcomings. Furthermore the different aspects influencing research effectiveness are analysed and a research effectiveness factor is defined. The paper although dealing more specifically with chemical engineering should be equally applicable to every type of experimental science.

Forschung, darüber ist man sich weitgehend einig, bestimmt den Lebensstandard eines Landes und damit die Lebensqualität seiner Bevölkerung. Der derzeitige materielle Wohlstand der westlichen Welt, die weitgehende Entlastung von schwerer physischer Arbeit sind die wesentlichen Ergebnisse von erfolgreicher Forschungstätigkeit in der Vergangenheit. Man hatte also mit der Forschung Erfolg. Ist es dann angebracht, die Methoden der Forschung in Frage zu stellen und nach einer Forschungs-Effizienz zu fragen?

Wie immer in einer dynamischen Situation müssen die Gegebenheiten in verschiedenen Entwicklungszuständen nicht gleich und vor allem auch nicht optimal sein. Die Forschungssituation am Beginn dieses und im vergangenen Jahrhundert ist mit der heutigen Situation weder vom Umfang der Forschungsaktivität, noch von deren Bedeutung für die Volkswirtschaften, noch von ihrer Art her zu vergleichen. Was damals gültig war bzw. als gültig angesehen wurde, muss heute nicht auch noch Geltung besitzen.

Die Frage nach der Qualität der Forschungsaktivitäten eines Landes ist ein wesentlicher Teil der Sicherung seiner Zukunft, des wirtschaftlichen Wohlstandes und damit im weitesten Sinne auch der politischen Zukunft. Wissen-

schaft und Technik, Wirtschaft und Politik sind heute in allen Industrieländern – und nicht nur in diesen – weitestgehend voneinander abhängig. Die Frage nach der Qualität der wissenschaftlichen Forschung ist daher im weitesten Sinne eine Überlebensfrage. In diesem Zusammenhang sollen drei Probleme behandelt werden:

- 1) die allgemeine Situation der wissenschaftlichen Forschung
- 2) die Frage nach der F-Methodologie
- 3) die Frage nach der F-Effizienz.

1. Die allgemeine Situation

Die allgemeine Situation der wissenschaftlichen Forschung in den letzten Jahrzehnten – kann mit der notwendigen Vereinfachung – durch folgende Aspekte gekennzeichnet werden:

- 1) zunehmende Belastung der Volkswirtschaften durch Ausgaben für F + E
- 2) zunehmende Unübersichtlichkeit der Ergebnisse der wissenschaftlichen Forschung
- 3) abnehmende Bedeutung der F-Ergebnisse für die Wissenschaften bzw. für die praktische Anwendung.

Bevor nun weiter auf Einzelheiten dieser Situation eingegangen werden soll, ist zuvor die Frage zu klären: Von welchen Wissenschaften ist hier die Rede bzw. gilt es zwischen Naturwissenschaften und Technik-Wissenschaften zu unterscheiden.

Nachdem die geisteswissenschaftliche Forschung ausgeklammert werden soll, geht es also nur um den Unterschied: Naturwissenschaften und Technik-Wissenschaften.

Die Naturwissenschaften – Physik, Chemie, Biologie usw. – beschäftigen sich mit der Erforschung der Natur, also von etwas primär Gegebenem. Dieses wird untersucht und theoretisch interpretiert.

Im Gegensatz dazu ist alles Technische künstlich, also etwas vom Menschen Hergestelltes. Die Technik beschäftigt sich also nicht direkt mit der Natur. Die Tech-

* Vortrag an der ETH Zürich am 27. April 1982

nik-Wissenschaften z. B. Mechanik, Strömungslehre usw. aber untersuchen Naturvorgänge, um sie in der Technik zur Anwendung zu bringen. Daher sind vom Sachbereich her die Naturwissenschaften und die Technik-Wissenschaften *nicht* unterscheidbar und demzufolge nur spezielle Bereiche der Naturwissenschaften und der Technik-Wissenschaften voneinander abgrenzbar (vgl. *H. Rumpf* [1]).

Die Frage nach einer etwa notwendigen Trennung von Natur- und Technik-Wissenschaften ist also zu verneinen. Es gibt hier keinen prinzipiellen Unterschied. Wenn also im folgenden von «Wissenschaften» die Rede ist, so sind die Natur- und Technik-Wissenschaften gemeint.

Die oben erwähnten kennzeichnenden Aspekte der derzeitigen Situation wissenschaftlicher Forschung seien am Beispiel der Verfahrenstechnik durch die Meinung einiger Fachleute dargelegt.

Wer die letzten 30 Jahre auf dem Gebiete der Verfahrenstechnik an einer Universität und in der Industrie tätig war, der wird die zunehmende Unübersichtlichkeit der Ergebnisse wissenschaftlicher Forschung und die – im allgemeinen – abnehmende Bedeutung der F-Ergebnisse bestätigen können. Die Forschung an den Universitäten verliert sich oft in immer grössere Details, während die Probleme der Industrie nach wie vor ungelöst bleiben. Die Kluft zwischen Theorie und Praxis wird, trotz zunehmender F-Aktivitäten, kaum geringer.

Als ein Beispiel für diese Ansicht sei die Meinung von *Molzahn* und *Wolf* [2] angeführt, die in einem Artikel: «Destillation, Absorption, Extraktion – gibt es noch Forschungsaufgaben?» schreiben:

«Im Rückblick auf mehr als ein halbes Jahrhundert intensiver Forschung und angesichts so mancher Arbeit aus jüngster Zeit, die mehr unter dem Zwang in wissenschaftlicher Betätigung und zur Publikation als unter der Zielsetzung, Wissenslücken zu füllen, entstanden ist, soll untersucht werden, ob es denn überhaupt noch F-Aufgaben gibt.»

Hier wird man an das Wort vom «publish or perish» erinnert, das für die Tätigkeit wissenschaftlicher Mitarbeiter an Universitäten, sowohl in den Vereinigten Staaten als auch in Europa, auch heute unvermindert gilt.

Dieselben Autoren führen dann weiter aus:

«Das Gebiet (Thermische Zerlegung von Stoffgemischen) ähnelt in der Tat mehr einer gut erschlossenen Kulturlandschaft als einem unberührten, schwer zu durchdringenden Urwald. Trotzdem stösst derjenige, der hier Ingenieuraufgaben zu bearbeiten hat, immer wieder auf Hindernisse und unbefestigte Wege.»

Die geäusserte Kritik ist relativ milde. Die Praxis ist in den meisten Fällen viel drastischer als es hier erscheinen mag. Dies kommt u. a. in den Meinungen von Prof. *Brauer*, von der TU-Berlin und Prof. *Zlokarnik*, von Bayer zum Ausdruck: Man müsse sich von der Mentalität des «Vergoldens von Formeln» lösen und sich ganz neuen F-Gebieten zuwenden. Dazu benötige man mehr Mut zum Risiko. Eine Revolution in der verfahrenstechnischen Forschung anstelle von Evolution sei nötig [3]. Die hier für einen speziellen Wissenschaftszweig an

wenigen Beispielen angedeutete Situation wird von dem deutschen Soziologen Friedrich Tenbruck allgemein für die Wissenschaften wie folgt charakterisiert [4]:

«Jede Wissenschaft orientiert sich an der Idee von etwas Wissenswertem. Ob etwas wissenswert ist oder nicht, lässt sich aber wissenschaftlich nicht beweisen; es ist eine Wertfrage.»

Und:

«Jede Wissenschaft kommt dann auch an ihr Ende, wenn ihre Erkenntnisse nur noch richtig, aber nicht mehr wissenswert sind.»

Übersieht man die Zahl und Qualität der Veröffentlichungen auf seinem eigenen jeweiligen Fachgebiet, so muss man Tenbruck wohl zustimmen. Die zunehmende Unübersichtlichkeit über die wissenschaftlichen F-Ergebnisse, trotz Computer-Information u. dgl., ist erträglich durch die ebenso grosse Abnahme des wissenschaftlichen Wertes der einzelnen Arbeiten. Es ist – zu unser aller Vorteil – einfach nicht notwendig, die gesamte Literatur auf dem jeweiligen Fachgebiet zu kennen, weil nur wenig wirklich Wissenswertes veröffentlicht wird.

Diese Verallgemeinerung ist – wie alle – eine unzulässige und wird in Einzelfällen, die zu den Ausnahmen zählen, ad absurdum geführt. Vor allem ist es ja wohl so, dass die Übersicht über die Fachgebiete dadurch zu erhalten gesucht wird, dass diese in immer kleinere Wissenszweige geteilt werden, wodurch der allgemeine Zusammenhang aber noch mehr verloren geht.

Aus all dem ergibt sich nun die Frage: Wie kam es zu dieser Situation und könnte man daran etwas ändern? Das ist das eigentliche Anliegen dieses Beitrages. Dazu ist es notwendig auf F-Methodologie und F-Effizienz einzugehen.

2. Forschungs-Methodologie

Es ist überraschend einerseits festzustellen, wie wenig man selbst von diesen Fragen wusste, nachdem man bereits jahrelang mit Forschung befasst war und andererseits wie wenige Forscher sich um diese Fragen kümmern, obwohl sie in Summe sehr viel Geld für Forschung ausgeben. Kaum je wird doch – weder in F-Ansuchen oder Veröffentlichungen – die Frage nach der Methode gestellt. Irgendwann hatte man gehört, dass schon seit langem die «induktive Methode» des Forschens in den Wissenschaften üblich sei. Genauer darüber aber ist – zumindest von Natur- und Technik-Wissenschaftlern – selten zu hören.

Teilweise wird die Meinung vertreten, die Methoden der Forschung in den Naturwissenschaften würde sich von jenen in den Technik-Wissenschaften unterscheiden [5, 6].

Auf Grund der jedoch bereits getroffenen Feststellungen über den sachlichen Zusammenhang von Natur- und Technik-Wissenschaften wird hier von der Annahme ausgegangen, dass es keinen prinzipiellen Unterschied der Methoden geben könne.

Der Streit um die richtige Forschungs-Methodik, die Methodologie der Forschung, wurde neuerdings im

Jahre 1934 von einem jungen, damals völlig unbekanntem Wiener ausgelöst, der ein Buch mit dem Titel «Logik der Forschung» schrieb. Es war der heute weltbekannte Philosoph Karl Popper [7]. Dieses Werk ist so bemerkenswert, da es der 32-jährige unbekannt Popper mit diesem Buch übernahm, gegen die gesamte etablierte Wissenschaft anzutreten und deren Arbeitsmethode in Frage zu stellen. Man kann sagen, dass diese Frage mitbestimmend war für die Auslösung der Krise, in der sich die gesamte Wissenschaft heute – wenn dies auch der breiten Öffentlichkeit noch weitgehend verborgen geblieben ist – befindet.

Seitdem sind nun beinahe fünfzig Jahre vergangen, in denen die Diskussion vor allem unter Wissenschaftstheoretikern und Philosophen um die Methoden der wissenschaftlichen Erkenntnis – also auch die Methoden der Forschung – im Gange ist. Leider wird ein forschender Nicht-Fachmann von dieser Diskussion teilweise überfordert, da sich diese zunehmend in Spitzfindigkeiten, Details und unzählige Methoden-Abarten verliert, so dass von den Fachleuten jeder gegen jeden steht und immer ein Haar in der Suppe des anderen findet¹. Es wird daher, um zu praktischen Resultaten zu kommen, notwendig sein, sich nur um die grosse Linie zu kümmern. Daher sollen im folgenden nur die induktive und die deduktive Methode verglichen und danach einige der neuesten Ansichten zu den F-Methoden gebracht werden.

Wie vergleichen sich nun die induktive Methodik, die auf Sir Francis Bacon (1561–1626) zurückgeht, und die deduktive Methode, die von Sir Karl Popper (geb. 1902) für das wissenschaftliche Arbeiten gefordert wird?²

Um diesen Vergleich anstellen zu können, ist es notwendig, die Tätigkeit des wissenschaftlichen Forschers zu definieren. Popper schreibt dazu folgendes:

«Die Tätigkeit des wissenschaftlichen Forschers besteht darin, Sätze oder Systeme von Sätzen aufzustellen und systematisch zu überprüfen; in den empirischen Wissenschaften sind es insbesondere Hypothesen, Theoriensysteme, die aufgestellt und an der Erfahrung durch Beobachtung und Experiment überprüft werden.»

Das Grundproblem der Forschung ist dann die Frage: Wie erlangt der Mensch Erkenntnis? Dieses Problem geht natürlich weit über den Rahmen der Forschung in den Natur- und Technik-Wissenschaften hinaus. Soweit es jedoch diese betrifft, stehen sich im Prinzip, wie bereits erwähnt, zwei Methoden gegenüber: die induktive und die deduktive Methode. Bei der Induktion schliesst man bekanntlich vom Einzelnen auf das Ganze; d. h. von besonderen Sätzen, die z. B. Beobachtungen, Experiment usw. beschreiben, auf allgemeine Sätze, auf Hypothesen, Theorien.

¹ Paul Feyerabend sprach von diesem Streit sehr treffend von einem Frosch-Mäuse-Krieg [8].

² Selbstverständlich haben sich sehr viele Wissenschaftler seit Bacon mit der Methodenfrage beschäftigt; im letzten Jahrhundert vor allem die Physiker E. Mach und L. Boltzmann. Es ist jedoch nicht möglich, alle hier anzuführen.

Seit Francis Bacon, der sich gegen die scholastische Methode der Wissenschaften wandte, die ohne irgendwelche Experimente zu den Erkenntnissen der Naturwissenschaften zu gelangen versuchte, hauptsächlich auf Basis des Studiums der Bibel und der Schriften des Aristoteles, war die induktive Methode in den Wissenschaften unbestritten.

H. Reichenbach schrieb zur Verteidigung der induktiven Methode noch 1930: (zitiert in [7])

«... dieses Prinzip entscheidet über die Wahrheit wissenschaftlicher Theorien. Es aus der Wissenschaft streichen zu wollen, hiesse nichts anderes, als die Entscheidung über Wahrheit und Falschheit der Theorien aus der Wissenschaft herauszunehmen. Aber es ist klar, dass dann die Wissenschaft nicht mehr das Recht hätte, ihre Theorien von den willkürlichen Gedankenschöpfungen der Dichter zu unterscheiden.»

Demgegenüber führt nun Popper das logische Argument der Unmöglichkeit induktiven Schliessens an. Als Beispiel führt er an, dass noch so viele Beobachtungen von weissen Schwänen nicht den Satz erlaube, dass alle Schwäne weiss seien.

Popper konnte auch zeigen, dass selbst eine induktive Wahrscheinlichkeitslogik, wie jede andere Form der Induktionslogik, entweder zu einem unendlichen Regress oder zu einem Apriorismus führt.

Wie sieht nun Popper den Wissenschaftsprozess? (vgl. Abb. 1). Popper geht davon aus, dass der Wissenschaftsprozess aus zwei Teilen besteht:

- 1) Das Aufstellen von Theorien (Problem der Entwicklung)
- 2) Die Überprüfung derselben (Problem der Rechtfertigung)

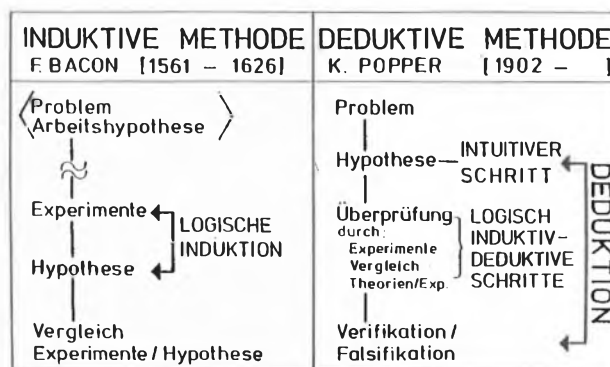


Abb. 1: Theorien der Wissenschaft – Bacon/Popper

Die erste Hälfte dieser Tätigkeit ist nach Popper einer logischen Analyse weder fähig noch bedürftig. An der Frage, wie es vor sich geht, dass jemandem etwas Neues einfällt, also dass er kreativ ist, hat wohl die empirische Psychologie Interesse, nicht aber die Erkenntnislogik, schreibt Popper. Es ist also Popper's Auffassung, die heute allgemein anerkannt wird (vgl. Stegmüller S. 21 in [20]), dass es eine logische, rational nachkonstruierbare

(vgl. Abb. 2). Die Anwendung auf ein praktisches Beispiel aus der Biokinetik nach A. Moser [19], wird in Abb. 3 gegeben.

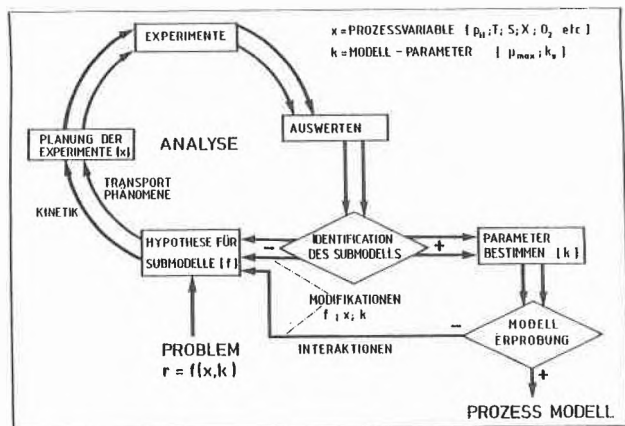


Abb. 3: Anwendung der deduktiven Methode am Beispiel der Biokinetik nach A. Moser [18]

Darüberhinaus kann man aber weiter die Abfolge der induktiven und deduktiven Schritte im F-Prozess und deduktiven Schritte F-Prozess als kybernetisches System eines Lernprozesses sehen (vgl. Abb. 4) [10].

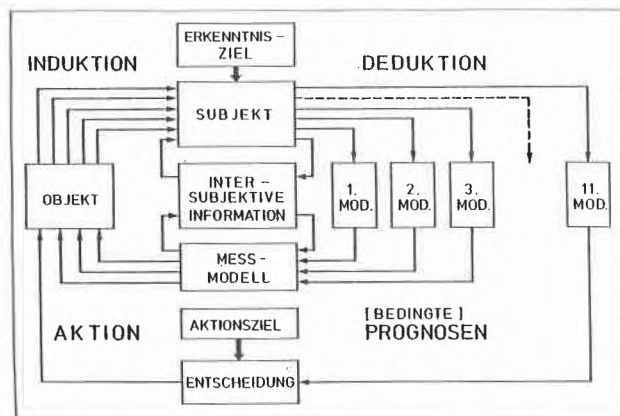


Abb. 4: Kybernetisches Modell des Erkenntnisgewinnes nach H. Millendorfer

Man wird also im F-Prozess sowohl induktive als auch deduktive Schritte annehmen müssen und beide in dauernder Wechselwirkung z. T. verwoben mit intuitiven Schritten sehen. Auf Grund dieser Erkenntnis kommt Paul Feyerabend, ein kritischer Wissenschaftstheoretiker, dann zu folgenden Schlüssen, indem er die Problematik auf die Spitze treibt [8].

1) Die Wissenschaft ist wesentlich ein anarchistisches Unternehmen; der theoretische Anarchismus ist wesentlich menschenfreundlicher und eher geeignet zum Fortschritt anzuregen, als «Gesetz- und Ordnungs-Konzeptionen»¹.

¹ Gemeint sind Induktivismus bzw. Deduktivismus

2) Das wird sowohl durch eine Untersuchung historischer Episoden als auch eine abstrakte Analyse des Verhältnisses von Denken und Handeln gezeigt. Der einzige Grundsatz, der den Fortschritt nicht behindert, lautet: «Anything goes (Mach, was du willst).»

Feyerabend will bewusst provokativ sein, um seine Kritik klar herauszuarbeiten. Sicherlich geht er in seine Formulierungen – wenn sie auch wissenschaftlich begründet sind, was nicht bestritten wird – zu weit. Man könnte im Anschluss an den Titel seines Buches: «Wider den Methodenzwang – Skizze einer anarchistischen Erkenntnistheorie» formulieren:

Die wissenschaftliche Arbeitsweise sollte ohne Methodenzwang, aber nicht ohne Systematik und Methode erfolgen. Sicherlich aber haben die Diskussionen im «Kuhn-Popper'schen Frosch-Mäuse-Krieg» auch für den praktizierenden Forscher wesentliche neue Erkenntnisse gebracht, die er sich vorteilhaft zunutze machen sollte. Die Popper'sche Methodik scheint von der systematischen Vorgangsweise her eine sehr sinnvolle. Sie muss aber – wie sich an praktischen Forschungsproblemen gezeigt hat [11] – als eine Kombination induktiv-deduktiver Schritte gesehen werden, die eher dem kybernetischen Modell entsprechen. Trotzdem hat das Popper'sche Modell grossen, vor allem didaktischen Wert, da es den Forscher dazu veranlasst, seine Arbeitshypothese zu formulieren¹.

3. F-Effizienz

Die Effizienz einer Forschung zu beurteilen, ist ein schwieriges Unterfangen, und es gibt wenig Arbeiten über dieses Problem. Überlegt man sich, welche Faktoren Einfluss auf den F-Prozess haben könnten, dann kann man die folgenden anführen:

- 1) Die Methodik, mit der die Forschenden an die Probleme herangehen
- 2) Die Kreativität, welche die Forschenden einbringen
- 3) Die Organisationsform, in der die Forschenden tätig sind
- 4) Der Entwicklungszustand des Wissensgebietes, in welchem die Forschenden tätig sind.

ad 1

Dieses Problem wurde bereits eingehend im vorigen Abschnitt behandelt.

ad 2

Kreativität ist neben der F-Methode der bestimmende Faktor für die Persönlichkeit des Forschenden und für den Erfolg oder Misserfolg einer Forschergruppe. Krea-

¹ Nicht uninteressant vom Prinzip her ist die von einer Berliner F-Gruppe vorgeschlagene *Evolutions-Strategie*, die mit Zufallsgeneratoren Versuchsbedingungen auf statischer Basis erarbeitet und dann ähnlich dem Darwin'schen Prinzip der Selektion ungünstige Varianten ausscheidet. Über die Anwendbarkeit dieser F-Methode ist ausser einer anfänglichen Darstellung [21] nichts bekannt geworden.

tivität lässt sich schwer erfassen; es ist aber sicher, dass kaum ein Zusammenhang zwischen Kreativität und Intelligenz (z. B. gemessen durch einen Intelligenz-Koeffizienten) besteht.

Auch kann man nicht sagen: Der Kreativitäts-Ausstoss ist direkt proportional der Zahl der Mitarbeiter, da die Kreativität sehr persönlich bestimmt wird. Hier ist jedoch sicher zwischen den Kreativitätsanforderungen in der Grundlagenforschung, in der angewandten Forschung und bei der Entwicklung zu unterscheiden. Entwicklung ist zumeist Teamarbeit und besteht in der Ausarbeitung bestimmter bereits vorgegebener Probleme. Hier wird eine Vergrößerung der Zahl der Mitarbeiter sicher einen positiven Einfluss haben, da mehr Fleiss als Kreativität notwendig ist, während bei der Grundlagenforschung die Vergrößerung der Forscheranzahl einen positiven Einfluss möglich macht, aber nicht sicherstellt.

Wovon ist nun – glaubt man – Kreativität abhängig? Die übliche Stufenfolge im Kreativitätsprozess wird von den Psychologen mit den folgenden Schritten angegeben:

- 1) Vorbereitung
- 2) Inkubation
- 3) Inspiration
- 4) Verifikation
- 4) Kommunikation

Reid [12], der das Problem der Kreativität gründlich studierte, kommt zu dem Schluss, die wichtigsten Eigenschaften für eine kreative Persönlichkeit seien:

Inneres Vertrauen und
rastloses Bemühen, wobei die

beste Möglichkeit Kreativität zu entdecken, dann gegeben sei, wenn jemand schon in der Vergangenheit bewiesen habe, kreativ zu sein. Die a priori Vorhersage zukünftiger Kreativität, z. B. bei Studenten, sei nicht möglich. Intelligenz-Koeffizienten-Methoden machten keine Voraussage von Kreativität möglich, sobald ein Intelligenz-Minimal-Wert (I. Q. > 120) überschritten sei. Der gesamte Schulungsprozess von der Volksschule bis zur Universität sei eher kreativitäts-feindlich, da dieser auf die Vermittlung von reproduzierendem Wissen abgestellt sei. Kreativität ist ein irrationaler, intuitiver, antilogischer Vorgang des Unterbewusstseins. Am besten kann dieser Vorgang daher stattfinden, wenn die Person entspannt ist, keinem Stress unterliegt und «ohne zu denken» die unterbewusst laufenden Gehirnvorgänge sozusagen sich selbst finden lässt.

Reid ist mit den Psychologen der Meinung, dass Kreativität grösstenteils gen-dominiert sei und man daher keine kreativen Personen erziehen könnte. Man sollte aber den potentiell-kreativen Menschen die Möglichkeit geben, sich zu entwickeln. Dazu scheint es notwendig,

- 1) die Kreativität bzw. Verständnis für deren Bedeutung bei den Lehrern zu wecken
- 2) die Ausbildungssysteme weniger auf Lernwissen und mehr auf die eigene Erarbeitung von Wissen (z. B. Projekt-Studium) aufzubauen.

ad 3

Die besten Forscher können durch eine schlechte Organisation, in der sie arbeiten, unproduktiv gemacht werden. Eine zu grosse, bürokratische Organisation ist für kreative Forschung sicher nachteilig. Das Bestreben geht daher dahin, in grossen Organisationen die Existenz und die Vorteile von kleinen F-Einheiten zu simulieren, die keiner bürokratischen Koordination und Leistungskontrolle unterworfen sind. Auf diese Weise wird den Forschern grössere Freiheit und Initiative in der Verfolgung persönlicher Neigungen erlaubt. Es ist eine offenkundige Tatsache, dass die Leistungsfähigkeit einer Forschergruppe umgekehrt proportional zu ihrer Grösse ist. Je kleiner eine F-Gruppe ist, desto mehr ist die Individualität der Mitglieder gesichert, desto grösser ihre relative Freiheit und damit die Möglichkeit, bewusst Verantwortlichkeit zu übernehmen [13].

ad 4

Zuletzt ergibt sich die schwierige Frage: Wie soll oder kann man F-Effizienz feststellen, wie kann sie beurteilt werden?

Die naheliegende Antwort ist: Man messe den F-Aufwand und vergleiche diesen mit dem F-Ergebnissen, d. h. man könnte einen F-Effizienz-Faktor (FEF) wie folgt definieren:

$$\text{FEF} = \frac{\text{F-Ergebnisse}}{\text{F-Aufwand}}$$

Die Schwierigkeit bei der Erstellung dieses Faktors liegt in der objektiven Beurteilung von Aufwand und Ergebnissen. Zahlreiche Versuche, z. B. die Zahl der Veröffentlichungen, den «citation-Index», oder den wirtschaftlichen Ertrag zu definieren, haben nicht zu befriedigenden Ergebnissen geführt. Forschung, ein kreativer Prozess, ist also nicht rein rational erfassbar bzw. seine Auswirkungen sind nur schwer messbar. Weder die Gleichung: Je mehr F-Aufwand, desto grösser die F-Ergebnisse, noch die Beziehung: je mehr Forscher, desto grössere und bessere F-Ergebnisse, ist zutreffend. Forschung, insbesondere Grundlagenforschung, ist ein kreativer, vornehmlich subjektiver und stark vom Organisationsklima abhängiger Prozess. Wie sollte man diesen steuern, kann man ihn steuern, wie beurteilen?

Im folgenden wird vorgeschlagen die F-Effizienz besser zu gestalten, indem man die in der Forschung Tätigen besser

- einerseits a) über F-Methodologie und
andererseits b) über die Entwicklungsphasen einer Wissenschaft-

also über Wissenschaftsgeschichte und Theorie – informiert und damit indirekt, d. h. vom Subjekt her, den F-Prozess effektiver gestaltet. Dazu einige Hinweise.

Am Anfang der Überlegungen steht die Frage: Wie entwickelt sich die Wissenschaft? Stimmt es, dass es ein lineares Ansteigen von wissenschaftlichem Wissen gibt, d. h. die Beziehung gilt: je mehr Forschung, desto mehr Wissen, je mehr Wissen, desto grösser der wissen-

schaftliche Fortschritt [22]. Stimmt es, dass wir immer mehr über die Natur, den Menschen, die Welt wissen, bis wir schliesslich alles wissen werden?

Diese Ansichten wurden lange Zeit insbesondere von den Wissenschafts-Positivisten vertreten und sind auch heute noch hier und da zu hören. Wissenschaftlich, also von den Wissenschaftswissenschaften her, sind sie heute überholt. Man glaubt zu wissen, dass wissenschaftliches Wissen nicht linear akkumuliert werden kann, sondern eher in der Form einer biologischen Wachstumskurve (vgl. Abb. 5) von einem Wissensniveau, einem Paradigma, zum nächsten ansteigt. Diese Theorie, von Thomas S. Kuhn, Professor für Wissenschaftsgeschichte und Wissenschafts-Soziologie an der Universität Princeton, aufgestellt, hat die Vorstellungen über die Entwicklung der Wissenschaften seither stark verändert und wesentlich beeinflusst. [14].

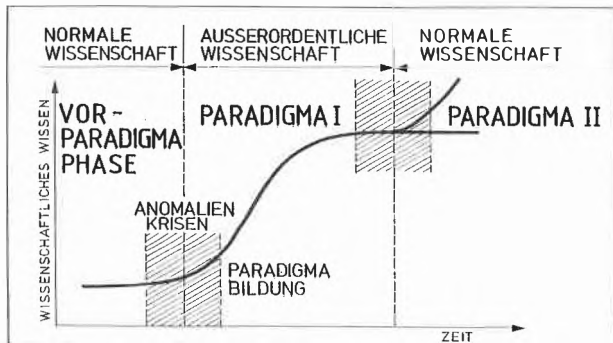


Abb. 5: Entwicklung der Wissenschaft nach Th. S. Kuhn

Was folgt aus einer derartigen Hypothese? Unter der Annahme, die von Kuhn erstellte allgemeine Hypothese sei auch für Einzelgebiete und Einzelwissenschaften gültig, eine Annahme, die man in speziellen Beispielen z. B. den Grundoperationen in der Verfahrenstechnik leicht selbst überprüfen kann, folgt: Wenn wissenschaftliches Wissen sich in der Form einer Wachstumskurve entwickelt, so ist anzunehmen, dass auf Grund der Definition des F-Effizienz-Faktors

$$FEF = \frac{\text{F-Ergebnisse}}{\text{F-Aufwand}}$$

für die verschiedenen Entwicklungsphasen eines Wissensgebietes das Verhältnis von F-Aufwand zu F-Ergebnis variiert, d. h. der FEF verschiedene Werte annimmt. Dieser wird in stark vereinfachter und sehr verallgemeinerter Form ausgedrückt

- in der lag-Phase – kleiner als Eins
- in der log-Phase – grösser als Eins

und in der stagnierenden Phase wieder kleiner als Eins werden (vgl. Abb. 6).

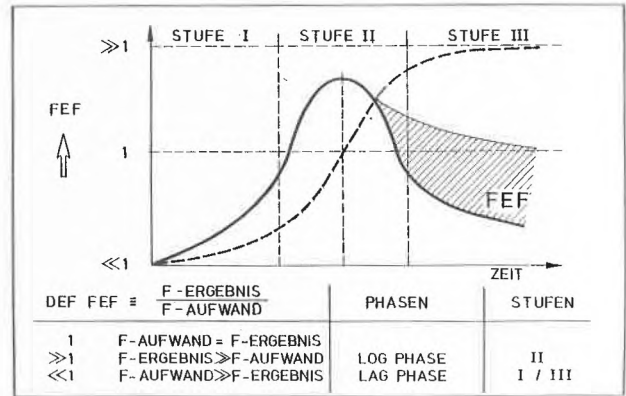


Abb. 6: Der Forschungs-Effizienz-Faktor

Die Kosten des F-Aufwandes werden, unter ähnlichen stark vereinfachten Annahmen, voraussichtlich ein starkes Ansteigen verzeichnen, wie dies in Abb. 7 gezeigt ist.

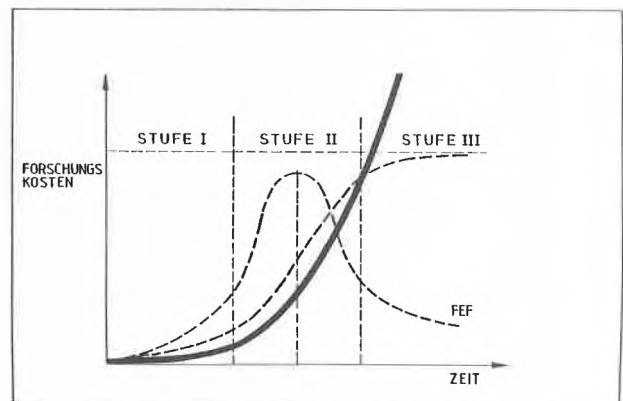


Abb. 7: Anstieg der F-Kosten

Was folgt aus diesen Annahmen, die selbstverständlich nur als eine sehr grob vereinfachte Darstellungsform dieser Vorgänge angesehen werden sollen? Das wichtigste – der jeweilige Forscher und die eine F-Projekt beurteilenden Gremien sollten sich Klarheit darüber verschaffen, in welchem Teil der Entwicklung eines Wissensgebietes gearbeitet wird. Auf diese Weise können von vornherein die Aussichten eines F-Projektes auf Erfolg wesentlich besser umschrieben werden. Forschung erscheint also

1) besonders interessant in der lag-Phase (Stufe I) eines Wissensgebietes. Die F-Kosten sind gering, die Aussicht auf Erfolg aber ist auch relativ gering, da das Risiko Neues zu finden, gross ist. Es ist das eigentliche Gebiet der Grundlagenforschung. Daher scheuen sich viele – zu viele – Wissenschaftler wirklich neue Arbeitsgebiete anzugehen. Es ist einfacher, die ausgetretenen Pfade der Wissenschaft zu wandeln, auf denen sich einfacher der Erfolg einstellt. Auch die «scientific community» akzeptiert neue Wege nur zögernd. Eine derartige konservative

Einstellung ist prinzipiell nicht falsch, da es Neues sorgfältig zu prüfen gilt. Andererseits neigt der Wissenschaftler und damit auch die Wissenschaft mit dieser Einstellung zu dogmatischer Erstarrung. *Max Planck* schreibt dazu in seiner Biografie [15]:

«Eine neue wissenschaftliche Erkenntnis pflegt sich nicht dadurch durchzusetzen, dass die wissenschaftlichen Gegner überzeugt werden, sondern dadurch, dass diese aussterben und die neue Generation von vornherein die neue Sicht akzeptiert.»

Immer wieder wird dieser Vorgang bestätigt gefunden. Dabei fehlt es nicht an Hinweisen von weitsichtigen Wissenschaftlern, auch den «ausser-normalen» Wissenschaften eine Chance zu geben. Nur von dort ergeben sich die wirklich neuen Erkenntnisse.

2) Stufe II – die logarithmische Wachstumsphase des Wissens ist die erfolgreichste. Hier werden die meisten Veröffentlichungen und öffentlichen Anerkennungen zu verzeichnen sein.

3) Stufe III – die Erstarrungs- und Stagnationsphase ist die kritischste. Hier gilt es zu entscheiden – lohnt es sich weiter zu forschen oder soll man abbrechen? Der Aufwand ist gross, die Erfolgsaussicht gering, wenn nicht aus der Stufe III eine neue Stufe I, d. h. ein neues Paradigma, entsteht. Das ist jedoch niemals auszuschliessen.

Abschliessend soll noch kurz auf das Problem der Möglichkeiten der F-Steuerung eingegangen werden, das sowohl politisch als auch wissenschaftlich ein aktuelles Thema ist. Vor einigen Jahren gab es in der BRD einen Streit um die Möglichkeiten und Notwendigkeiten einer F-Steuerung von aussen – durch den Staat, bzw. durch die F-Förderungsstellen. Auf der einen Seite standen die Befürworter einer F-Steuerung, die sogenannten «Finalisierer» [16] auf der anderen diejenigen, die die «Freiheit der Forschung», glaubten verteidigen zu müssen [17].

Es würde zu weit führen hier näher auf dieses Problem einzugehen. Man kann aber feststellen, dass F-Steuerung einerseits notwendig ist, um die F-Kosten zu beherrschen, andererseits politisch gefährlich ist, da ideologische Einflüsse keineswegs auszuschliessen sind. Der Streit in der BRD scheint derzeit verstummt zu sein. Beigelegt kann er nicht sein, da die Probleme nach wie vor anstehen.

4. Schlussfolgerungen

Versucht man die Ergebnisse der angestellten Überlegungen zusammenzufassen und einige Schlüsse daraus zu ziehen, so kann man folgendes feststellen:

1) Für die allgemeine Situation, den Stand von F + E betreffend, könnte man wünschen, dass von seiten der Forschenden – also vor allem der Universitäten und von F-Instituten – nicht vorrangig die Forderung nach grösseren finanziellen Mitteln in den Vordergrund der Belange und Probleme wissenschaftlicher Forschung gestellt würde, sondern auch der kritischen Prüfung der F-Effizienz und F-Methodologie grösseres Augenmerk

gewidmet würde. Beispiele zeigen, dass in den «scientific communities» nur ein unzureichendes Verständnis für die Möglichkeiten und Notwendigkeiten einer optimalen Forschung bestehen.

2) Die *Feyerabend'sche* These: «Anything goes» als Basis für eine F-Methodologie zu erstellen, ist auf der einen Seite grossteils dem entsprechend, wie die F-Situation von den Forschenden her gehandhabt wird. Andererseits ist es offensichtlich, dass diese Anweisung – wie *Feyerabend* selbst sagt: anarchistisch – also chaotisch – wirkt und als Folge daher einer optimalen Verwendung von F + E-Geldern nicht entsprechen kann. Man wird daher guttun, in der F-Methodologie von einer Kombination induktiv/deduktiver F-Schritte auszugehen, wie sie der von *Popper* vorgeschlagenen allgemeinen F-Methode entspricht, wobei sicher kein Methodenzwang angebracht sein kann, der eher hemmend auf die F-Situation wirken würde, da verschiedene F-Situationen auch unterschiedliche F-Strategien und demnach F-Methoden verlangen.

3) Es ist eine Trivialität zu sagen: Die Forschung lebt von den Forschern. Trotzdem sollte man sich vergegenwärtigen, dass diese das Produkt unserer Schulen und der Lehrer sind, die sie dort finden. In zweifacher Weise wird hier ein bedeutender Einfluss auf die allgemeine F-Situation ausgeübt:

- a) durch die Art der Ausbildung der Schüler und Studenten
- b) durch die Art der akademischen Standards, wie diese von den Universitäten gehandhabt werden.

Wie *Reid* [12] aufzeigt, ist ein Grossteil unserer Ausbildungssysteme – in Ost und West – kreativitäts- und damit forschungsfeindlich, wobei bedrückend ist festzustellen, dass die jüngsten Massnahmen zur Schulreform an Gymnasien – etwa in der BRD, in England und in Österreich – diese Tendenz eher verstärken als abbauen. Die Attraktivität alternativer Schulsysteme z. B. der *Waldorf*-Schulen ist nicht zuletzt auf diese Situation zurückzuführen.

Weiters sind die akademischen Standards der Universitäten nicht darauf abgestimmt den Forscher-Nachwuchs in geeigneter Weise heranzubilden. Hier wird zu sehr auf Quantität und zu wenig auf Qualität geachtet. Sowohl bei Habilitationen als auch bei Berufungen von Professoren an Universitäten, ist es vor allem die Zahl von Veröffentlichungen und weniger deren Qualität, die gewertet wird. Demzufolge ist das «publish or perish», das dann zu einer nicht mehr zu verarbeitenden Flut von Veröffentlichungen führt, ein unglücklicher Wertungs-Massstab.

Aus diesem Grunde sollte mehr als bisher darauf geachtet werden, dass Übersichtsarbeiten und Zusammenfassungen grösseres Gewicht erhalten und neben den ursprünglichen eigenen Arbeiten an Wert gewinnen. Das gilt besonders auch für die Abfassung von Büchern. Zahlreiche Wissensgebiete wie z. B. in der Verfahrenstechnik das Gebiet der Grundoperationen oder die Reaktionstechnik streben einer Finalisierung zu. In solchen Fällen ist es wünschenswert, zusammenfassende Darstellungen der

relevanten Ergebnisse und des Standes des Wissens in Buchform zu geben. Hierauf sollte man von seiten der Universitäten achten und den jüngeren Wissenschaftlern entsprechende Aufgaben stellen.

In weiterer Folge gehört zu diesem Problemkreis einerseits die Koordination der F-Ziele und F-Aufgaben zwischen Industrie und Universitäten und zwischen den verschiedenen Ländern andererseits. Immer wieder ist man überrascht zu sehen, wie viel gearbeitet wird und wie wenig Bedeutung der Auswertung, Verwertung und der Koordination dieser Arbeiten gegeben wird. Auf manchen Gebieten, die sich wie breit angelegte Autobahnen ausnehmen, überstürzen sich die Arbeiten und auf anderen, vor allem neuen und schwierigen Gebieten findet man keine Unterlagen. Mit eine Ursache für diese Situation ist auch die teilweise konservative, dogmatische Einstellung der Wissenschaftler, auf die bereits hingewiesen wurde. Es wäre also notwendig, mehr «ausser-normale» Forschung zu betreiben. Der Wissenschaftstheoretiker *Wolfgang Stegmüller* sagt über diese «ausser-normale» Forschung das folgende [18]:

«Der Mensch, welcher ausserordentliche Forschung betreibt, ist darum in viel stärkerem Masse dem Risiko ausgesetzt, von der Umgebung verkannt zu werden, als derjenige, welcher sofort sichtbare Lösungen im Rahmen der wissenschaftlichen Tradition bringt. Es ist sogar denkbar, dass der relative Erfolg einer Theorie gegenüber einer anderen erst im Rückblick, nämlich zu einer Zeit erkannt wird, da auch diese Theorie bereits wieder verdrängt ist. All das legt aber nicht Zeugnis ab von der Irrationalität im Verhalten «wissenschaftlicher Revolutionäre», sondern zeigt bloss, dass die Gefahr für einen Spinner gehalten zu werden oder für einen Querkopf, der nichts Rechtes zustande bringt, eines der typischen Berufsrisiken der ausserordentlichen Forschung ist.»

Damit kommen wir letztlich zur Frage nach den F-Zielen. Wer soll, wer kann diese vorgeben? Die Gesellschaft – eher nein. Die «scientific community» – zum Teil sicher ja. Der Forscher? Eigentlich ja. Dieser sollte die erste Instanz sein zu sagen, was er forschen will, zumindest soweit es sich um kreative Forschung handelt. Dort aber trifft ihn dann zum Teil die Ablehnung der scientific communities, wenn er neue, nicht erschlossene F-Wege geht oder neue F-Ziele anstrebt. Die scientific community lehnt diese dann teilweise als unwissenschaftlich ab. So können wir also abschliessend feststellen, dass der F-Prozess in vielfacher Weise verbessert werden könnte. Es ist aber meine tiefe Überzeugung, dass wesentliche Verbesserungen sowohl in der F-Methodologie und F-Effizienz als auch in der Darstellung der F-Ziele – nur aus der Gemeinschaft der Forschenden kommen können und nicht von aussen dieser aufgezwungen werden sollten. Dazu wäre aber ein grösseres Interesse der Wissenschaftler und Forscher für den Wissenschaftsprozess an dem sie teilhaben, notwendig und wünschenswert.

Referenzen

- 1 *H. Rumpf*: Gedanken zur Wissenschaftstheorie der Technik-Wissenschaften; VDI-Z. 111 (1969) Nr. 1, 2–9.

- 2 *M. Molzahn* und *D. Wolf*: Destillation, Absorption und Extraktion – Gibt es noch F-Aufgaben? Chem. Ing. Techn. 53, 768 (1981).
- 3 *H. Brauer* und *H. Zlokarnik*: Revolution statt Evolution in der Forschung, VT-Verfahrenstechn. 15, 74 (1981).
- 4 *F. Tenbruck*: Anatomie der Wissenschaft, zur Frage einer anderen Wissenschaft; S. 89–99 in O. Schatz: Brauchen wir eine andere Wissenschaft? Salzburger Humanismusgespräche 1980; Styria.
- 5 *K. Hübner*: Von der Intentionalität der modernen Technik, Sprache im technischen Zeitalter, 25, 27 (1968). Prof. Hübner führt folgende Stufen in einem kybernetisch gesehen technischen Entwicklungsprozess auf:
 - 1) Das technisch Gegebene und seine Formalisierung
 - 2) Mathematische Modelle
 - 3) Die Logik
 - 4) Variation und Kombination
 - 5) Strukturbeschreibung
 - 6) Verwendung von Naturgesetzen
 - 7) Intensionale Analyse gesetzter Zwecke
 - 8) Fortgang zu einem System derselben usf.

Hübner schreibt:

«Neue Regelkreise lassen sich so teils empirisch, teils a priori gewinnen, man wagt sich in das Unbekannte vor.» Die von *K. Hübner* vorgetragene Sichtweise entspricht im grossen und ganzen der im vorliegenden Vortrag gebrachten. Hier wird aber im Gegensatz zu *Hübner* keine Unterscheidung zwischen der Methode der Natur- und Technik-Wissenschaften getroffen, weil eine solche sachlich nicht gerechtfertigt erscheint.

Schreiben von Prof. *G.G. Haselden* vom 12.11.81. Er schreibt:

“Research in engineering normally involves in its most significant areas, an inventive step. The number of such steps need only to be quite small because each leads to a great deal of development and elucidation. The achievement of such a step arises when a person of fertile mind chances on a situation which suggests a new synthesis. Systematic attempts to generate such innovations are seldom effective and generate more paper than progress”. Auch die Meinung von *G. Haselden*, der man zustimmen kann, wird durch das vorgetragene System einer Methodologie erfasst.

- 7 *K. Popper*: Die Logik der Forschung, J. C. B. Mohr, Tübingen.
- 8 *P. Feyerabend*: Wider den Methodenzwang. Skizzen einer anachistischen Erkenntnistheorie. Suhrkamp-Verlag, 1977.
- 9 *J. Eccles*: The Philosophy of *Karl Popper* in The Library of Living Philosophers. P. A. Schilpp, 1974.
- 10 *J. Millendorfer*: Die Metaebenen der dritten wissenschaftlich-technischen Revolution. Habilitationsschrift TU-Graz, 1982.
- 11 z. B. 1) Suche nach neuen Arbeitsmedien für Wärmepumpensysteme
2) Entwicklung einer Entwurfsmethode für Extraktionsapparate
F. Moser, H. Husung und *H. Pointner*: Veröffentlichung in Arbeit.
- 12 *R. C. Reid*: Creativity as applied to Graduate Engineering Education, CEP, June 1981, 23–25.
- 13 *H. Hinterhuber*: Die Qualität der Innovation in der modernen Industriegesellschaft, Techniken der Zukunft, Juni 1974; Vogel Verlag Würzburg.
- 14 *Thomas S. Kuhn*: Die Struktur wissenschaftlicher Revolutionen, Suhrkamp-Verlag.
- 15 *Max Planck*: Wissenschaftliche Selbstbiografie in Physik; Abhandlungen und Vorträge, Bd. III. Braunschweig 1958; S. 374–401.
- 16 *G. Böhme*: In Theorien der Wissenschafts-Geschichte, Hrg. *W. Diederich*, Suhrkamp-Verlag 1978.

- 17 G. Radnitzky Hrsg.: Die politische Verantwortung der Wissenschaft; Hoffmann und Campe; 1976.
- 18 W. Stegmüller: Hauptströmungen der Gegenwartsphilosophie, Bd. II, S. 532, A. Körner Verlag, Stuttgart 1975.
- 19 Anton Moser: Bioprozesstechnik Berechnungsgrundlagen der Reaktionstechnik biokatalytischer Prozesse; Springer, Wien, 1981.
- 20 W. Stegmüller: Das Problem der Induktion: Hume's Herausforderung und moderne Antworten in H. Lenk (Hrsg.) Neue Aspekte der Wissenschaftstheorie, Vieweg 1971.
- 21 I. Rechberg: Evolutionsstrategie, Frommann-Holzboog-Verlag 1973.
- 22 O. Neurath: Wege der wissenschaftlichen Weltauffassung in H. Schleicher (Hrsg.) Logischer Empirismus – der Wiener Kreis, W. Fink Verlag, München 1974.

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.

Instant-Ylid: ein lagerfähiges und gebrauchsfertiges Wittig-Reagenz*

Manfred Schlosser** und Bruno Schaub

Institut de Chimie organique de l'Université, Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne

Prof. Dr. Dr. h. c. mult. G. Wittig zum 85. Geburtstag gewidmet

Abstract

Mixtures prepared from alkyltriphenylphosphonium bromides and powdered sodium amide can be stored indefinitely. Upon addition of an ethereal solvent, however, they immediately generate the ylide which then may be reacted with aldehydes, ketones or formiates. The use of such "instant-ylid" mixtures offers distinct advantages over conventional Wittig procedures: optimum yields (even with enolisable ketones), highest *cis/trans*-ratios, largest range of applicability, shortest reaction times and easiest handling.

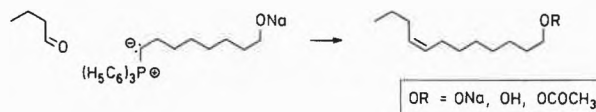
Die Herstellung des Ylids aus einem Phosphonium-Salz dauert günstigstenfalls eine Stunde, gewöhnlich jedoch ein Mehrfaches davon. Ausserdem ist strenger Luftabschluss und häufig auch Erhitzen der Reaktionsmischung erforderlich. So mag schon oft der Wunsch aufgekommen sein, über einen Vorrat an ständig gebrauchsfertigen Yliden zu verfügen. Wir bieten nun einen vollwertigen Ersatz in Form von fertigen Phosphonium-Salz/Base-Mischungen.

Die Herstellung der Instant-Ylide ist denkbar einfach: das Phosphonium-Salz und eine stöchiometrische Menge Natriumamid-Pulver werden, etwa am Rotationsverdampfer, innig gemischt [1]. Diese Mischungen sind unbegrenzt haltbar. Es genügt jedoch, sie mit Diethylether oder Tetrahydrofuran zu überschichten und ungefähr 15 Min. kräftig zu rühren, um daraus das Ylid

freizusetzen. Die anschliessende Reaktion mit einem Aldehyd oder Keton liefert das Olefin mit vorzüglicher Ausbeute und höchstens *cis/trans*-Verhältnissen (s. Tabelle). Auf Inertgas-Schutz kann verzichtet werden; ein mit Wattebausch bedeckter Erlenmeyer-Kolben als Gefäss reicht vollauf.

Die Carbonyl-Komponente kann auch schon gleichzeitig mit dem Lösungsmittel zur Instant-Ylid-Mischung zugegeben werden. Allerdings hat dieses *in-situ*-Verfahren einen Nachteil: das Ammoniak, das einige Zeit in der Lösung verweilt, ehe es entweicht, verringert die *cis*-Selektivität.

Instant-Ylid-Mischungen lassen sich auch mit Phosphonium-Salzen bereiten, die mit funktionellen, selbst stark azidifizierenden Gruppen ausgestattet sind. Das so erzeugte Triphenylphosphonio-chlormethylid und -methylmercaptomethylid liefern 98% β -Chlorstyrol bzw. 93% β -Methylmercapto-styrol (beidemale *Z/E* ~ 50:50).



Aus 8-Hydroxyoctyl-triphenyl-phosphonium-bromid, Natriumamid und Butanal entsteht 78% (8*Z*)-Dodecen-1-ol, dessen Acetat dem asiatischen Pfirsich-Wickler *grapholita molesta* als Pheromon dient [6].

* Eingang: 11. August 1982.

** Korrespondenz an Prof. Dr. Schlosser.

Table 1: Ylid-Erzeugung aus der «Instant-Ylid»-Mischung und mit Hilfe gängiger Basen: Vergleich der Ausbeuten an Olefin sowie der *cis/trans*-Verhältnisse (in Klammern).^a

$(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}^{\oplus}\text{-CRR}'^{\ominus}$ R	R'	Carbonyl Komponente	Instant-Ylid THF [1] ^b	$\text{NaNH}_2/\text{NH}_3$ THF [2]	$\text{NaN}(\text{tms})_2$ THF [3] ^f	Na-dmso DMSO [4]	Li-C ₄ H ₉ DEE [5]
H	H	Benzaldehyd	98 % (80%) ^c	–	–	70 %	67 %
		Heptanal	88 % (69%) ^c	–	–	–	–
		Cyclohexanon	92 % ^d (71%) ^c	–	57 % ^e	86 %	52 %
CH ₃	H	Benzaldehyd	99 % (87:13)	98 % (87:13)	–	–	68 % (61:39)
		Heptanal	95 % (86:14)	95 % (84:16) ^e	–	–	–
C ₂ H ₅		Benzaldehyd	97 % (94:6)	88 % (96:4)	–	–	80 % (86:14)
		Hexanal	95 % (97:3)	76 % (95:5)	70 % (96:4) ^g	–	–
		Butylformiat	72 % (45:55)	–	–	–	–
C ₃ H ₇	H	Benzaldehyd	99 % (94:6)	66 % (94:6)	–	–	–
		Cyclopentanon	80 %	91 %	32 % ^e	15 % ^e	–
CH ₃	CH ₃	Benzaldehyd	96 %	–	–	–	–
		Pentanal	99 %	–	–	–	–
		Cyclohexanon	83 %	–	81 % ^e	30 % ^e	–
CH=CH ₂	H	Benzaldehyd	99 % (66:34)	–	–	–	58 % (45:55)
		Pentanal	93 % (85:15)	–	–	–	–
C ₆ H ₅	H	Benzaldehyd	95 % (47:53)	100 % (44:56)	82 % (48:52)	–	82 % (30:70)
		Propanal	83 % (25:75)	61 % (25:75)	–	–	–
		Methylformiat	91 % (7:93)	–	–	–	–

- a) THF = Tetrahydrofuran, DEE = Diethylether, DMSO = Dimethylsulfoxid, dmso = Methylsulfinylmethyl, tms = Trimethylsilyl.
 b) Nach Zugabe von 50 ml THF zu 20 mmol Instant-Ylid wurde 15 Min., nach Zugabe eines Aldehyds (20 mmol) weitere 15 Min. (im Falle eines Ketons oder Formiats 90 bzw. 300 Min.) bei 20 °C gerührt, dann aufgearbeitet. Die *cis/trans*-Verhältnisse lassen sich durch Vereinigung des Aldehyds mit der Ylid-Lösung bei –75 °C beträchtlich steigern (vgl. [2 b]).
 c) Die Ausbeuten in Klammern wurden nach dem «*in situ*-Verfahren» (gleichzeitige Zugabe von Lösungsmittel und Carbonyl-Komponente) erhalten.
 d) 4-*tert*-Butyl-cyclohexanon statt Cyclohexanon.
 e) Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Versuche.
 f) Statt THF wird häufig [3 b] Benzol als Lösungsmittel verwendet.
 g) Triphenylphosphonio-propylid -ethylid, Heptanal statt Hexanal [3 b].

Literatur

- Die Qualität des Natriumamids spielt freilich eine ausschlaggebende Rolle. Seit kurzem liefert die FLUKA AG, Buchs, fertige Instant-Ylid-Mischungen, die alle Ansprüche erfüllen.
- a) G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner: *Liebigs Ann. Chem.* 619, 10 (1958);
 b) M. Schlosser und K. F. Christmann, *Liebigs Ann. Chem.* 708, 1 (1967).
- a) C. R. Krüger und E. A. Rochow, *Angew. Chem.* 75, 793 (1963); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2, 617 (1976);
 b) H. J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky, *Chem. Ber.* 109, 1694 (1976).
- W. Stilz, H. Pommer, E. Wolff und H. Fessmann (BASF Ludwigshafen), *Franz. Pat.* 1 266 688 (1959);
 R. Greenwald, M. Chaykovsky und E. J. Corey, *J. Org. Chem.* 28, 1129 (1963).
- G. Wittig und G. Geissler, *Liebigs Ann. Chem.* 580, 44 (1953); vgl. auch [2 b].
- a) C. R. Gentry, M. Beroza, J. L. Blythe und B. A. Bierl, *Environ. Entomol.* 4, 822 (1975); *Chem. Abstr.* 84, 55284k (1976);
 b) Mitbearbeitet von Dipl. Chem. R. Cloux.

Condensation du Pentényl-2 Furanne avec des Aldéhydes Aliphatiques et Aromatiques Catalysée par des Résines Echangeuses de Cations: Obtention d'une Nouvelle Classe de Dérivés Trisubstitués du Méthane.*

R. El Charbi et Y. Le Bigot

Faculté des Sciences et Techniques, 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 condensation of 2-pentenylfuran with various aliphatic and aromatic aldehydes, when catalysed by cation-exchange resins, leads selectively to the corresponding di(2-pentenylfuryl)-alkyl- and di(2-pentenylfuryl)-aryl-methanes.

Introduction

Nos récents travaux sur la condensation d'aryl alcènes avec les aldéhydes formique [1] et acétique [3] ont mis en évidence l'aptitude catalytique particulière des échangeurs de cations. Ils permettent en effet d'obtenir quantitativement et sélectivement les dioxa-1,3 cyclohexanes correspondants.

L'extension de cette méthode de synthèse passe par une diversification des substrats éthyléniques et aldéhydiques. Dans le cadre de cette étude nous nous sommes intéressés à la condensation de furfurylidènes avec différents aldéhydes aliphatiques et aromatiques pour la plupart d'origine végétale.

Nous discuterons ici, à titre d'exemple représentatif, la réactivité particulière du pentényl-2 furanne synthétisé à partir du furfural selon un procédé original mettant en œuvre un transfert solide-liquide [4].

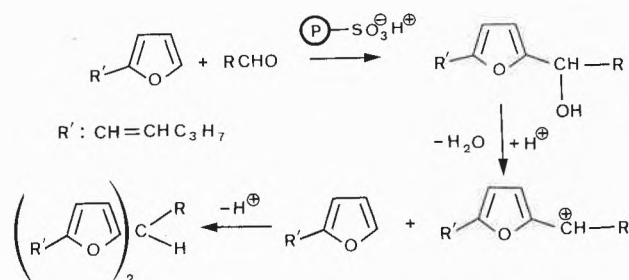
Resultats et Discussion

L'hétérocycle dioxannique dont il est logique d'attendre la formation n'apparaît pas, même à l'état de traces, lors de la condensation du pentényl-2 furanne avec une série d'aldéhydes; la réaction, sélective, conduit (Tableau 1) avec un haut rendement respectivement aux difurylalkyl et difurylaryl-méthanés correspondants.

Ce résultat apparemment paradoxal s'interprète aisément si l'on prend en compte les phénomènes de conjugaison entre le cycle furannique et la double liaison. Il en résulte une délocalisation électronique qui augmente la densité électronique en position 5 sur l'hétérocycle furannique au détriment de la double liaison, ce qui explique l'orienta-

tion de la réaction. Le schéma réactionnel suivant traduit les interactions permettant la formation de ces composés:

Scheme 1



Ces condensations s'effectuent dans des conditions de réaction douces, faciles à mettre en œuvre, et permettent une séparation particulièrement aisée des produits en fin de réaction.

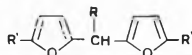
La comparaison de ces résultats avec ceux de Jones et al [5] obtenus dans des conditions opératoires différentes et en présence d'acides minéraux, souligne la supériorité intrinsèque des échangeurs de cations comme catalyseurs dans les réactions mettant en jeu la protonation d'une fonction carbonyle [1-4].


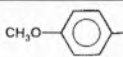
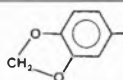

Le comportement catalytique remarquable de ces échangeurs d'ions est à attribuer au contrôle de la solvation des espèces électrophiles rendu possible par la maîtrise de l'hydratation du milieu réactionnel [4]. Une quantité d'eau trop élevée amène en effet une absence totale de réactivité. Au contraire, dans un milieu anhydre, de nombreuses réactions secondaires de polymérisation ont lieu, notamment du pentényl-2 furanne [6]. On retrouve alors les inconvénients constatés d'une façon générale dans ce type de réactions effectuées en présence d'acides minéraux comme catalyseurs [5].

L'effet de diffusion compétitive qui apparaît dans l'hexane [3] contribue également à l'obtention d'une réaction sélective dans la mesure où il favorise les interactions substrats-réactifs sans nuire à l'éluion du produit formé vers l'extérieur du support polymère.

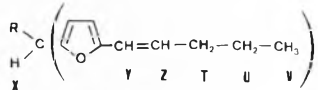
* Reçu le 2 Août 1982

** Correspondance: veuillez l'adresser s. v. p. au Dr M. Delmas.

Tableau 1: Synthèse des composés du type:  R': -CH=CH-C₆H₅

Composé	R	Rendement* (%)	Température (°C)	Durée de réaction (h)	Analyse élémentaire % trouvé (calculé)		
					C	H	O
1	CH ₃	84	20	1,5	80,1 (80,5)	8,8 (8,7)	11,1 (10,7)
2	CH ₃ CH ₂	80	30	6	80,7 (80,4)	9,0 (8,9)	10,3 (10,7)
3	CH ₃ (CH ₂) ₂	85	40	6	80,9 (80,6)	9,3 (9,4)	9,8 (10,0)
4		82	20	4	83,0 (83,3)	7,8 (7,8)	9,2 (8,9)
5		77	20	15	80,2 (80,0)	7,5 (7,7)	12,3 (12,3)
6		77	20	10	77,0 (77,2)	6,7 (6,9)	16,3 (15,8)
7		80	20	8	78,9 (78,9)	7,0 (7,4)	14,1 (13,7)

* Rendement obtenu après purification des produits; le complément à 100 du rendement correspond au furyl alcène qui n'a pas réagi.

Tableau 2: Données RMN du proton* relatives aux composés de formule générale: 

Composés	δH _X	δH _Y **	δH _Z	δH _T	δH _U	δH _V	J _{H_Y-H_Z}	J _{H_Z-H_T}
1	4,17	6,08	5,48	2,40	1,48	0,95	12	6,75
2	4,06	6,06	5,45	2,42	1,50	0,95	12	6,75
3	3,98	6,06	5,45	2,42	1,50	0,95	12	6,75
4	5,35	6,01	5,65	2,33	1,40	0,85	12	7,0
5	5,29	6,04	5,61	2,38	1,42	0,88	11,5	6,75
6	5,32	6,04	5,33	2,38	1,40	0,88	12	7,0
7	5,26	6,03	5,60	2,35	1,40	0,85	11,5	7,0

* Spectres enregistrés sur un appareil Varian T60; déplacements chimiques en ppm (CDCl₃/TMS); constantes de couplage en Hz.

** Centre du massif correspondant aux protons H_Y et aux protons hétérocycliques.

La différence de réactivité observée (Tableau 1) selon la nature de l'aldéhyde s'explique par l'effet électronique exercé sur le carbonyle protoné par le groupement alkyle, aryle ou hétéroaryle. Une stabilisation trop forte de la charge positive réduit considérablement la réactivité des espèces électrophiles [1].

Conclusion

Le caractère général du procédé de synthèse proposé apparaît dans le fait que ces réactions sont effectives avec des aldéhydes aliphatiques et aromatiques.

De plus, la présence d'une double liaison dans la chaîne alkyle en α du noyau furannique valorise, par les fonctionnalisations ultérieures qu'elle permet, l'intérêt de ces molécules en tant qu'intermédiaires dans la synthèse de composés polycycliques [5].

Partie Expérimentale

Dans un ballon tricol de 250 ml muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on place 40 mmole de pentenyl-2 furanne, 20 mmole d'aldéhyde et 20 ml d'hexane. On introduit ensuite la résine Lewatit SP 120 sous forme acide (12 meq. H⁺) au taux précis d'hydratation de 200 ± 10 mg eau/g de résine sèche [2]. Après agitation pendant un temps et à une température précisés pour chaque substrat dans le Tableau 1, le milieu réactionnel est filtré. La résine, récupérée non altérée, peut être réutilisée telle quelle. Le solvant organique est évaporé et recyclé. Les composés 1 à 7 sont purifiés par chromatographie sur colonne de gel de silice; éluant: un mélange hexane/éther (85/15). Leurs caractéristiques en RMN ¹H sont rapportées dans le Tableau 2.

Références Bibliographiques

- 1 M. Delmas et A. Gaset: *Synthesis* 11, 871 (1980); *J. Mol. Catal.* 14, 269 (1982).
- 2 R. El Gharbi, M. Delmas et A. Gaset: *Chimia* 35, 478 (1981).

- 3 R. El Gharbi, M. Delmas et A. Gaset: *Chimia* 36, 75 (1982).
 4 Y. Le Bigot, M. Delmas et A. Gaset: *Synthetic Comm.* 11, 107 (1982).

- 5 G. Jones et W. H. Winkley: *J. Chem. Soc. Perkin, I*, 599 (1979); G. Jones, C. Keates, I. Klado et P. Radley: *Tetrahedron Letters*, 1979, 1445.
 6 A. Gandini: *Adv. Polym. Sci.* 25, 47 (1977).

Vortragsreferate

Chemische Gesellschaft Zürich

12. Mai 1982

PD Dr. J. Hoigné, EAWAG-ETH, CH-8600 Dübendorf

Ozonung von Wasser: «Wasserqualität» und Kinetik der Oxidation organischer Stoffe

Ozon wird in vielen der grossen und kleinen Trinkwasserwerke der Industriestaaten, insbesondere auch der Schweiz, zur Aufbereitung von Oberflächenwasser eingesetzt. Es wird in speziellen Fällen selbst zur Oxidation industrieller Abwasser angewandt. Obwohl Millionen Leute seit Jahrzehnten ozontes Wasser konsumieren, ist die Wirkung des Ozons aus der Sicht des Chemikers bis anhin jedoch kaum studiert worden. Die meisten Anlagen wurden nämlich seinerzeit nur zur Desinfektion sowie zur «Schönung» des Wassers in Bezug auf Farbe, Geruch und Geschmack optimiert. Bei der heutigen Art der Gewässerbelastung, bei der auch die nicht-biogenen Chemikalien Anlass zur Besorgnis geben, interessiert man sich aber zusätzlich für das Schicksal und insbesondere die chemische Veränderung spezifizierter Inhaltsstoffe, selbst wenn diese nur als Spurenverunreinigungen (ng/L-Bereich) auftreten. Entsprechend stellen Toxikologen und Ingenieure nun dem Chemiker schwierigere Fragen, auf die er noch kaum vorbereitet ist. Antworten darauf bedingen nicht nur Kenntnisse über die Kinetik der Produkten- und Folge-Produktbildungen, sondern auch darüber, wie sich die Reaktionsabläufe mit den Reaktionsbedingungen und dem allgemeinen chemischen Zustand des Wassers verändern.

Aus unserem mehrjährigen Forschungsprojekt zu diesem Themenkreis geht bis heute folgendes hervor:

Die «direkten» Reaktionen

Das ins Wasser eingebrachte Ozon kann mit gewissen organischen und anorganischen Inhaltsstoffen «direkt» reagieren. Viele dieser Reaktionen sind dem organischen Chemiker bekannt. Bei der Wasseraufbereitung liegen hingegen wesentlich andere Reaktionsbedingungen vor als sie in der Regel vom Organiker angewandt werden: anderes Lösungsmittel, tiefere Konzentrationen, kürzere Reaktionszeiten. In Wasser können Säuren, Phenole und Amine sowie viele weitere uns interessierende Stoffe zudem in protonierter bzw. deprotonierter Form auftreten. Entsprechend verändert sich die Reaktionsweise dieser Stoffe auch mit dem pH-Wert. Daher haben wir im Zusammenhang mit verschiedensten Problemstellungen sukzessive einen Katalog von Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion im Wasser (RGK) erarbeitet, der heute weit über 100 Stoffe umfasst und Verallgemeinerungen ermöglicht [1, 2]. Er zeigt, dass sich Ozon extrem elektrophil und selektiv verhält. Beispielsweise beträgt der ρ -Wert der Stock-Brown-Beziehung für Benzolverbindungen $-3,1$: In Gegenwart von $0,5$ mg/l Ozon reagieren über die direkte Reaktion innerhalb 10^5 s: Benzol, 10^3 s: Xylol, 10^2 s: Trimethylbenzol, 100 s: Phenol pH < 4 (10^{-3} s: Phenolat!).

Die Bildung der OH⁻-Radikale

Ein wesentlicher Anteil des Ozons zerfällt, je nach Art des Wassers, bereits während eines 10minütigen Ozonungsprozesses zu OH⁻- und O₂⁻-Radikalen. Dieser Ozonzerfall wird durch

OH⁻-Ionen und HO₂⁻ (H₂O₂) initiiert und es kann sich insbesondere in Gegenwart selbst kleiner Konzentrationen gewisser organischer Stoffe eine beschleunigende radikalische Kettenreaktion ausbilden [3]. Es wurde nun aufgrund einer Zusammenarbeit mit der Gruppe für Strahlungsschemie des Physikalisch-chemischen Instituts der ETH Zürich möglich, diese Reaktionsketten zu charakterisieren und zu quantifizieren [4]. Die Kettenreaktion kann durch Radikalfänger wie Bikarbonat oder durch gewisse organische Stoffe teilweise inhibiert werden. Dadurch wird die Lebensdauer des Ozons nicht nur vom pH eines Trinkwassers, sondern auch von seiner Karbonathärte und dem Gehalt an Huminstoffen abhängig.

Die Oxidationswirksamkeit der OH⁻-Radikale

Über die OH⁻-Radikale werden andere Oxidationsprodukte gebildet als über die direkten Reaktionen des Ozons. Da die OH⁻-Radikale äusserst reaktiv sind, werden sie sehr schnell über unselektive Reaktionen, z. B. durch Bikarbonat oder Huminstoffe, verbraucht. Der Anteil der OH⁻, der zur Oxidation eines spezifizierten Spurenstoffes zur Verfügung steht, fällt deshalb entsprechend der Verminderung der Konzentration dieses Spurenstoffes im Verhältnis zu derjenigen der «Ballaststoffe» und exakt entsprechend dem relativen Verhältnis der entsprechenden RGK [1]. Experimentelle Ergebnisse aus Versuchen, bei denen die Eliminationswerte diverser Spurenstoffe in verschiedensten Typen von Trinkwasser gemessen wurden, stimmen mit den Erwartungswerten überein, die sich aufgrund der gut bekannten RGK der OH⁻-Radikale abschätzen lassen [5].

Die Rolle des Bromids

Falls in einem Wasser Bromid vorliegt (Trinkwasser aus salzbelasteten Gewässern, Kühlwasser aus Meerwasser) bildet sich, ähnlich wie bei einer Chlorung, langsam Hypobromit. Dieses kann einerseits natürliche Wasserinhaltsstoffe bromieren (z. B. Bildung von Bromoform). Es wird andererseits, je nach pH, sukzessive zu Bromat weiter oxidiert. Die Reaktionskinetik liess sich trotz einer komplexen Kettenreaktion quantifizieren [6].

Die nun vorliegenden Reaktionsmodelle erlauben mit Hilfe der Kataloge der RGK und der allgemeinen chemischen Kenntnisse für die chemische Wirkung von Ozonungsprozessen und deren Abhängigkeit von der «Wasserqualität» weitgehende Voraussagen zu machen. Autoreferat

Literatur

- 1 J. Hoigné: «Mechanisms, Rates and Selectivities of Oxidations of Organic Compounds Initiated by Ozonation of Water», in: *Handbook of Ozone Techn. and Application*, Part I, Herausg.: R. G. Rice und A. N. Netzer (Ann Arbor Science 1982), S. 341–379.
- 2 J. Hoigné und H. Bader: *Water Res.* 16 (1982) (im Druck).
- 3 J. Staehelin und J. Hoigné: *Environmental Sci. & Techn.* 16 (1982) (im Druck).
- 4 R. Bühler, J. Staehelin und J. Hoigné: in Vorb.
- 5 J. Hoigné und H. Bader: *Ozone: Sci. & Engineering* 1, 357–372 (1979).
- 6 W. Haag und J. Hoigné: *Vom Wasser* (1982) (im Druck).

Chemische Gesellschaft Basel

27. Mai 1982

Prof. O. Jeger, Laboratorium für Organische Chemie,
ETH Zürich, CH-8092 Zürich**1940/1982: Mein Beitrag zur Forschung am Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich**

Der Referent hat am Beispiel seiner Tätigkeiten als Schüler, Forscher, Konsulent und Lehrer über eine 43jährige Teilentwicklung am Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich, das bekanntlich einen wesentlichen Beitrag zur Entwicklung der organischen Chemie leistete, berichtet.

Nach dem Abschluss des Chemiestudiums an der ETH, im Jahre 1940, hatte der Referent das Glück, bei Prof. Leopold Ruzicka eine Promotionsarbeit auszuführen, welche den Beginn einer 17jährigen, äusserst fruchtbaren Zusammenarbeit mit seinem verehrten und grosszügigen Vorgesetzten darstellte. Die Triterpene blieben auch nach der Promotion, im Mai 1943, bis zum Rücktritt von L. Ruzicka das wichtigste Arbeitsgebiet des jungen Forschers. Von den gut drei Dutzend Triterpenen mit grosser Strukturvielfalt, welche unter seiner Leitung durch viel Einsatz erfordernden, klassischen oxydativen Abbau elegant aufgeklärt wurden, sei das Lanosterin besonders hervorgehoben. Die Ableitung dessen Struktur war zwar ein ungewöhnlicher Erfolg für die klassische Strukturaufklärung, doch zugleich auch der Beginn vom Ende derselben, denn die moderne Instrumentalanalyse hatte bereits ihren triumphalen Einzug begonnen. Die Lanosterinarbeiten setzten einen Markstein in der organischen Chemie, und es folgte eine lawinenartige Entwicklung auf dem Gebiete der Triterpene und der Biogenese der Steroide.

In die wissenschaftlich sehr fruchtbare Periode von 1950–1957 fallen auch die konfigurativen Verknüpfungen der höheren Terpene untereinander und mit den Steroiden, sowie die Bestimmung der absoluten Konfiguration der zahlreichen so erfassten Naturstoffe. Zu den relevanten Arbeiten der gleichen Periode gehören im weiteren die Strukturaufklärung polyfunktioneller Verbindungen wie des Limonins (in Zusammenarbeit mit *Arigoni*, *Barton* und *Corey*) oder des Veratrum Alkaloides Cevin (mit *Barton*, *Prelog* und *Woodward*).

Im Jahre 1957 trat Prof. Ruzicka zurück, zugleich wurde der Referent zum Extraordinarius gewählt und 1965 zum ordentlichen Professor befördert.

Mit Freude erinnert sich Prof. Jeger an den Beginn der Zusammenarbeit mit der damaligen Ciba, die auch heute noch mit der Nachfolge-Firma Ciba-Geigy gepflegt wird. In deren Verlauf wurde im Zusammenhang mit der Herstellung des von *Reichstein* und *Wettstein* aufgeklärten Nebennierenrindenhormons Aldosteron ein Kulminationspunkt erreicht. Vom Referenten wurde die Arbeitshypothese vertreten, dass für eine Partialsynthese eine direkte Funktionalisierung der nicht aktivierten C-18 Methylgruppe gesucht werden müsse. Solche Untersuchungen wurden auf breiter Basis aufgenommen, und sie führten tatsächlich zur Entdeckung mehrerer präparativ brauchbarer Methoden.

Schon als Doktorand bewunderte der Referent die photochemischen Arbeiten des Altmeisters *Windaus*, in Göttingen, die bekanntlich zur Spaltung des Ergosterins zu Vitamin-D-Verbindungen führten. Eine Anwendung solcher photochemischer Fragmentierungen zur Strukturaufklärung polycyclischer Naturstoffe scheiterte zunächst in Zürich, da zu diesem Zeitpunkt (1943) die modernen instrumentalanalytischen Methoden noch gefehlt hatten. Seit 1955 werden photochemische Umwandlungen, insbesondere Reaktionen von Carbonylsystemen, systematisch untersucht. Im Zusammenhang mit den erwähnten Aldosteronarbeiten wurde z. B. eine ergiebige Cyclisierung von gesättigten Steroidketonen zu tertiären Cyclobutanolen gefunden. Es wurde auch das schon «1870 unter der Sonne Italiens bestrahlte Santonin» in das Arbeitsprogramm aufgenommen; und später wurden die Photoreaktionen gezielt auf gekreuzt

konjugierte Steroidverbindungen übertragen. Weiter wurde die Photoisomerisierung von α , β -Epoxyketonen zu β -Diketonen in einer umfangreichen Versuchsreihe eingehend mechanistisch untersucht und verwandte Systeme miteinbezogen. Die Zielsetzung der ersten photochemischen Arbeiten lag mehrheitlich im Auffinden präparativ anwendbarer Prozesse. Dies ist auch mehrmals gelungen, und die Arbeiten wurden durch die Entdeckung biologisch aktiver Verbindungen aufgewertet. Seit ca. 1973 hat der Referent die Auswahl der Substrate der Photoreaktionen auf α , β -ungesättigte γ , δ -Epoxyketone der konformativ beweglichen Jonone eingengt und in zahlreichen Arbeiten den Einfluss von zusätzlichen funktionellen Gruppen auf das Reaktionsverhalten untersucht. Es wurden dabei wiederum neuartige photochemische Prozesse gefunden und eine grosse Auswahl von Verbindungen isoliert, die ihrerseits neue Probleme ergaben.

Als einer der Protagonisten der Renaissance der organischen Photochemie, die auch in jüngster Zeit sein wissenschaftliches Hauptanliegen ist, blickt der Referent mit Genugtuung auf seinen Beitrag zu diesem grossen Teilgebiet der organischen Chemie zurück. Er erfreut sich drei Jahre vor dem Ende der Dozentenlaufbahn noch immer zahlreicher und begeisterter Schüler und Mitarbeiter, die er als seine Freunde, Partner und zugleich als seine Lehrer betrachtet. Damit schliesst sich der Kreis der Rollen des Referenten im Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich.

Bruno Frei

Chemische Gesellschaft Zürich

14. Juli 1982

Dr. Igor Tkatchenko, Institut de Recherches sur la Catalyse,
2, av. A. Einstein, 69626 Villeurbanne Cédex/France**Cationic Complexes for Catalytic C—C-Bond Formation Reactions**

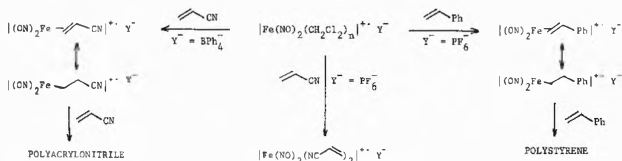
Homogeneous catalysis generally makes use of neutral organometallic complexes. In fact, mechanistic studies of the course of the catalysed reactions have shown that cationic complexes are often involved. Therefore, the design of cationic compounds was successful indeed for the catalysis of hydrogenation (rhodium, iridium complexes) as well as of decarbonylation reactions [1]. It is expected that an increase of the coordination vacancies (which are stabilized by "labile" ligands) on a metal centre as well as the electrophilicity of this centre would lead to an increase in catalytic activity and/or a new reactivity pattern in C—C bond formation reactions with unsaturated substrates.

Both behaviours were demonstrated for cationic dinitrosyl and η^3 -allylic complexes in the conversion of alkenes and dienes.

Halogen abstraction from the dimers $[M(NO)_2X]_2$ by means of Na^+ , Ag^+ , Tl^+ ions associated to so-called non-complexing anions Y^- ($Y = BPh_4, ClO_4, BF_4, PF_6$) gives rise to $[M(NO)_2S_n] Y$, 1 ($M = Fe, Co$) in the presence of an excess of ligand S ($S =$ nitriles, ketones, alcohols, phosphines, non-conjugated dienes). The nature of the anion Y^- may have a dramatic effect on the physico-chemical properties of the complexes, which could be traced back to ion-pairing. For example, where $S =$ acrylonitrile (an), the (N-) coordination of two ligands is observed in the case of $[Co(NO)_2(an)_2]PF_6$ ($\nu_{NO} = 1910, 1810\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{CN} = 2260\text{ cm}^{-1}$) and the (double-bond) coordination of only one ligand is deduced from the properties of $[Co(NO)_2(an)]BPh_4$ ($\nu_{NO} = 1820, 1750\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{CN} = 2220\text{ cm}^{-1}$) [2]. In this latter case, the interaction of a phenyl group of the tetraphenylborate anion is probably involved.

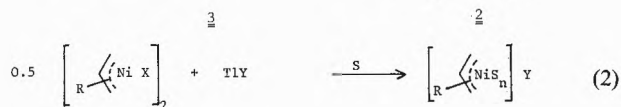
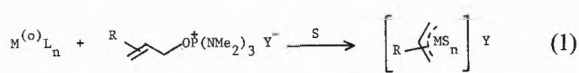
The "intimate" ($Y = BPh_4, ClO_4$) or "separated" ($Y = ClO_4, BF_4, PF_6$) character of these ion-pairs is demonstrated further by their behaviour in C—C bond formation reactions. Thus, the solvate $[Co(NO)_2(CH_2Cl_2)_n]^+$ associated to PF_6^- converts nor-

bornadiene at 90 °C into five dimers; however, practically one isomer (*exo-trans-exo* dimer) is obtained with the use of $[\text{Co}(\text{NO})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{BPh}_4$ even at 0 °C. The radical cation $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_n]^+$, exhibits an even more versatile reactivity, *i.e.* cationic polymerisation of styrene (PF_6^-) and radical-type polymerisation of acrylonitrile (BPh_4^-), Scheme 1.

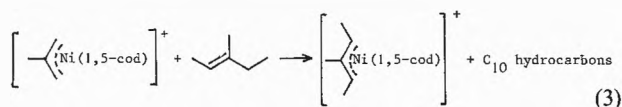


Scheme 1

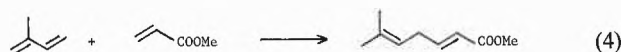
The influence of the anion is less prominent in the case of the cationic allyl complexes $[\text{M}(\eta^3\text{-allyl})\text{S}_2]\text{Y}$, **2** ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) which are obtained through oxidative addition of allyloxyphosphonium salts **3** onto zerovalent nickel, palladium and platinum compounds, eqn. (1) [3], or through halogen abstraction with thallium salts.



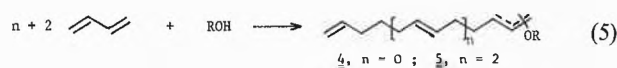
In fact, complexes **2** behave like "naked" cationic hydrido complexes. The high electrophilic character of nickel will explain the formation of ethylene trimers, rather than dimers, and the activation of C-H and C-C bonds leading to by-products such as new allylic complexes, *i.e.* eqn (3), or butene in the case of the oligomerisation of 1-hexene.



The electrophilic character of the metal centre could be modified with ligands, although other factors — not yet investigated — may intervene. For example, the addition of one equivalent of tributylphosphine to (η^3 -methallyl) (η^4 -cyclo-octa-1,5-diene) palladium hexafluorophosphate induces a $\eta^3 \rightarrow \eta^1$ allyl rearrangement and promotes the regioselective co-dimerisation of conjugated dienes and acrylic derivatives, and the linear dimerisation of acrylic esters, *i.e.* eqn (4) [5].



Finally, the occurrence of readily available coordination vacancies favours the aggregation of — at least — $\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})^+$ species through bridging with alcohols. These species are capable of directing the telomerisation of butadiene and alcohols towards higher molecular weight ethers than alkyl-octadienyl ethers, eqn (5). The reaction was optimized for the production of **5**, leading yields of this telomer up to 60% based on butadiene in a *one pot reaction* [6]. Only telomers with even values of n and up to 6 were obtained. Compound **5** is a valuable starting material for the preparation of esters and triacontanol.



In conclusion, the reactivity of the cationic complexes could be very similar to that observed for carbonium species. However, new reactivity patterns, specific to transition metal centres, are also available. The development of this chemistry requires new synthetic methods for the preparation of such compounds and in this prospect, electrochemical oxidative processes look promising. Finally, the development of anionic transition metal complexes is also of great interest, albeit not for C-C bond formation reactions involving hydrocarbons [7].

Summarized by the author

References

- 1 J.P. Collman and L.S. Hegeus: Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley, California, 1980.
- 2 D. Ballivet and I. Tkatchenko; J. Mol. Catal. 76, 1, 319 (1975); D. Ballivet, C. Billard and I. Tkatchenko: J. Organometal. Chem., 124 (1977), C9; D. Ballivet and I. Tkatchenko, Inorg. Chem. 16, 945 (1977).
- 3 P. Grenouillet, D. Neibecker and I. Tkatchenko: Inorg. Chem. 19, 3189 (1980), and references therein.
- 4 R. B. A. Pardy and I. Tkatchenko: J. Chem. Soc., Chem. Comm. 49 (1981).
- 5 P. Grenouillet, D. Neibecker and I. Tkatchenko: submitted.
- 6 P. Grenouillet, D. Neibecker, J. Poirier and I. Tkatchenko: submitted.
- 7 This work was supported by the Centre National de la Recherche Scientifique and (in part) the Société Produits Chimiques Ugine-Kuhlmann.

Angewandte Chemie / Chemie-Ingenieurwesen

Der Kantonschemiker im Spannungsfeld von Wirtschaft, Wissenschaft, Gesetzgeber und Konsument*

Urs Müller

Kantonales Laboratorium, CH-3000 Bern 9

Abstract

The food control has to protect the consumer from delusions and especially to prevent health damage by noxious substances in foods or in household commodities (pollutants or toxic compounds naturally occurring in the food or contaminated with any foreign matter). In the view of the ever growing sensibilisation of the consumer for such contamination problems, a tremendous growth of tasks is to be recognized in the last few months for the state chemist and his food inspectors.

Analysing and judging of contamination problems the state chemist moves more and more in a field of strained relations between business, science, legislator and consumer. Considering the scope of sense of duty the producer is confronted with always growing legislative requirements and restrictions. Moreover the almost missing international harmonisation of law makes business laborious with his partners abroad.

On the other hand the consumer is more and more confused almost daily by not at all objective news and informations about new pollution problems in the food sector. So he demands to be informed objectively but frankly about the quality of his food, a really justified claim. If his claim for food without unhealthy contaminants is very often disproportionate, and if he even starts from time to time with boycotts of individual foods — most of the time scarcely objective self-help-actions — then this is last but not least due to his insufficient knowledge.

Moreover the scientific development of the last few years allowed to look at ever more food components and pollutants in ever smaller quantities. Many of these pollutant problems exist certainly since generations, we missed them only in default of analytical efficiency. But the discovery of a great number of new pollutants renders a toxicological examination even more difficult; because frequently conclusive knowledge is missing, the legislator is hardly able to survey the health risk from food and to prevent it with corresponding tolerance levels. And just these tolerance levels are the real working instruments in the hand of the state chemist against the producer, but also they represent a warranty of unobjectionable food to the consumer.

Hence results a multi-oriented field of strained relations: The food control lies between producer, consumer and legislator. It can fulfill its task as mediator only by practising a good coworkship with all sectors, by acting consequently, but also by taking care of comparativity.

1. Einleitung

Im Januar 1982 gingen die Kantonschemiker mit der Meldung in die Presse, die ubiquitäre Verwendung von Pentachlorphenol (PCP) sei vom gesundheitlichen Standpunkt aus als nicht akzeptabel zu betrachten. PCP's werden nicht nur verbreitet als Holz-

schutzmittel und Herbizide verwendet, sondern haben als Fungizide und bakterizide Stoffe auch ein sehr starkes Anwendungsgebiet bei Gebrauchsgegenständen des täglichen Lebens, wie bei der Behandlung von Strümpfen, Matrazenstoffen, Schlafsäcken etc.

Verschiedene Toxikologen weisen nun darauf hin, dass PCP embryo- und fötotoxisch ist und zum mindesten schwach teratogene Eigenschaften besitzt. Auch ist nicht auszuschliessen, dass PCP in den Mikrosomen des Menschen angereichert wird. Gerade für Säuglinge besteht ein erhöhtes Risiko, da sie unter Umständen andauernd in eventuell mit PCP behandelten Wohn- und Schlafräumen leben. Zudem atmen sie im Verhältnis zum Körpergewicht etwa um den Faktor 1,5 intensiver als Erwachsene in Ruhestellung und nehmen deshalb pro kg Körpergewicht mehr PCP auf. Auch für kranke, alte Menschen, die ihr Zimmer viel weniger lüften und sich darin bis zu 24 Stunden aufhalten, ist die Situation toxikologisch eher ungünstig. Im übrigen weiss man heute, dass bei der Ver-nichtung von PCP-haltigen Materialien in der Kehrichtverbrennung Dioxine bis zu einer Ausbeute von 1-2 ‰ aus PCP entstehen können.

Nachdem verschiedene Interventionen der Kantonschemiker bei den zuständigen Bundesbehörden für eine restriktivere Handhabung der Anwendungsmöglichkeiten von PCP kaum etwas fruchteten, informierten sie die Öffentlichkeit über diese mögliche Gesundheitsgefährdung. Die Reaktionen waren fast überwältigend, aber auch dementsprechend gegensätzlich:

- Der Konsument begrüsst einhellig die Informationskampagne der Kantonschemiker.
- Die Toxikologen reagierten sehr unterschiedlich, von leiser Zustimmung bis zur Abstempelung der Kantonschemiker als «Boulevard-Journalisten».
- Verschiedene Hersteller von PCP-Produkten intervenierten ausserordentlich heftig: Z.T. wurde das Problem bagatellisiert, z.T. wurden wirtschaftliche Konsequenzen eines eventuellen PCP-Verbotes aufgelistet.
- Der Gesetzgeber prüft nun — sicher unter dem Druck und Eindruck der öffentlichen Meinung — die Möglichkeiten, wie die Verwendung von PCP

* Vortrag gehalten am 30. Juni 1982 vor der Bernischen Chemischen Gesellschaft

eingeschränkt oder gewisse Anwendungen überhaupt verboten werden können (z.B. im Giftgesetz, im Lebensmittelgesetz etc.).

Dieses Beispiel zeigt, dass der Kantonschemiker tagtäglich in einem vieldimensionalen Spannungsfeld von

- Wissenschaft, Toxikologie, Analytik
- Konsument
- Produzent, Wirtschaft
- Gesetzgebung

steht (Abb. 1). Dieses Spannungsfeld soll nun anhand von aktuellen Problemen der Lebensmittelkontrolle demonstriert werden; vorerst jedoch sei kurz auf die gemeinsam interessierenden Aufgabenbereiche der einzelnen Spannungsfeld-Partner eingegangen.

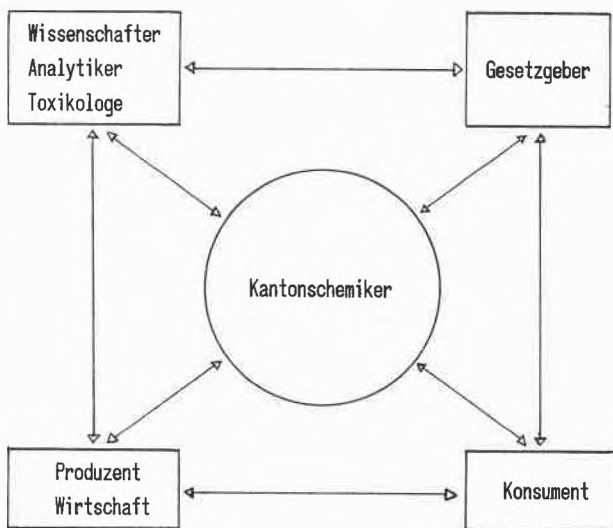


Abb. 1: Der Kantonschemiker im Spannungsfeld von Wirtschaft, Wissenschaft, Gesetzgeber und Konsument

2. Darstellung der Aufgabenbereiche und Rollenverteilung im Spannungsfeld

- Aufgabenbereich des Kantonschemikers

Das Lebensmittelgesetz von 1905 schafft die Voraussetzungen zum Schutz der Gesundheit des Konsumenten sowie der Verhütung von Täuschungen im Verkehr mit Lebensmitteln. Die Überwachung dieser Grundvorschriften obliegt den Kantonen, und zwar die Fleisch- und Fleischwarenkontrolle dem Kantons-tierarzt, die Kontrolle aller übrigen Lebensmittel und des Trinkwassers dem Kantonschemiker. Bei der Fleischkontrolle liegt das Schwergewicht in der Fleischschau, ausgeführt durch die örtlichen Fleischschauer. Der Kantonschemiker übt die Kontrolle der übrigen Lebensmittel in 2 Bereichen aus: Einerseits setzt er für die Aussendiensttätigkeit (Kontrolle von Läden, Restaurantsküchen, Käsereien, etc.) seine kantonalen Lebensmittelinspektoren ein, andererseits steht er einem kantonalen Laboratorium mit heute grösstenteils aufs Modernste ausgerüsteten chemischen und mikrobiologischen Arbeitsgruppen vor. Zudem kann er auf Gemeindeebene auf die Hilfe von

haupt- oder nebenamtlichen Ortsexperten zählen, die insbesondere den Lebensmittelinspektoren bei ihren Kontrollen der Lebensmittelbetriebe an die Hand gehen.

- Die Rolle des Gesetzgebers im Spannungsfeld

Die gesetzgeberischen Aufgaben auf Bundesebene werden für den Bereich «Lebensmittel» durch das Eidg. Departement des Innern und insbesondere das Bundesamt für Gesundheitswesen, für den Bereich «Fleisch und Fleischwaren» durch das Eidg. Volkswirtschaftsdepartement und insbesondere das Bundesamt für Veterinärwesen wahrgenommen. Dass 2 verschiedene Departemente und 2 verschiedene Ämter auf Bundesstufe über Lebensmittel legiferieren, birgt sicher schon ein permanentes Spannungsfeld in sich: Für Konsument und Kontrollbehörde ist es jedenfalls kaum verständlich, dass für Fischkonserven einerseits und Obstkonserven andererseits bezüglich der toxischen Schwermetalle verschiedene Toleranzgrenzen gelten sollen, dass für Fleisch eine stärkere mikrobiologische Belastung geduldet werden soll als für andere Lebensmittel, dass für Wurstwaren Hilfsstoffe zugelassen sind, die für alle andern Lebensmittel verboten sind, etc. Es soll jedoch an dieser Stelle nicht näher auf dieses Spannungsfeld eingetreten werden, dies jedoch in der Hoffnung, dass das neue Lebensmittelgesetz, das gegenwärtig in Ausarbeitung ist, die längst erhoffte Entspannung und die Ausmerzung von Doppelspurigkeiten bringen wird.

Welche gesetzgeberischen Aktivitäten auf Bundesebene beeinflussen nun die Arbeit des Kantonschemikers ganz wesentlich? Der Bund sollte vorerst einmal für zeitgemässe und realistische gesetzliche Grundlagen, denen Lebensmittel und Bedarfsgegenstände zu genügen haben (Zusammensetzung, Sachbezeichnung, Bestandteilsdeklaration, Anpreisung), sorgen. Dabei sollten nur Anliegen des Verbraucherschutzes berücksichtigt werden: Hingegen haben wirtschafts- und handelspolitische Überlegungen in einem Lebensmittelgesetz kaum Platz. Leider lässt sich dies offenbar nicht immer realisieren! Eine weitere sehr wichtige Aufgabe der gesetzgeberischen Behörde ist das Festlegen von Toleranzgrenzen (Höchstkonzentrationen) für gesundheitsgefährdende natürliche Inhaltsstoffe von Lebensmitteln (z.B. Solanin, Histamin) und für Fremdstoffe in Lebensmitteln (Pflanzenschutzmittel, vet.-med. Hilfsstoffe, Holzschutzmittel, toxische Schwermetalle, Nitrosamine, Mykotoxine etc.). Leider fehlen für viele Inhalts- und Fremdstoffe verbindliche Toleranzgrenzen, was gerade in letzter Zeit vermehrt zu Selbsthilfeaktionen der Kantonschemiker und gelegentlich zur selbständigen Festlegung von provisorischen Toleranzgrenzen und «action levels» führte. Selbstverständlich bewegt sich ein derart eigenmächtiges Vorgehen an der Grenze der Legalität: Wenn aber die Kantonschemiker in Eiern Rückstände des toxischen Lösungsmittels Perchlorythylen nachweisen, ist eine direkte Einflussnahme auf die Pro-

duktionsfront nur mittels einer verbindlichen Höchstmengenregelung möglich; ist nun der Gesetzgeber aus irgendwelchen Gründen nicht zur Festlegung einer Höchstgrenze bereit, sind die Kantonschemiker im Interesse der Gesundheit des Konsumenten zu eigenen Initiativen geradezu verpflichtet.

- Die Rolle der Wirtschaft resp. des Produzenten im Spannungsfeld

Es besteht kein Zweifel, dass die Verantwortung für die Qualität, Güte und Gesetzeskonformität eines Lebensmittels der Produzent, Importeur resp. Verteiler trägt. Produzent und Verteiler dürfen keinesfalls annehmen, die Lebensmittelkontrolle entbinde sie von irgendeiner Verantwortung. So ist man sich in den letzten Jahren immer mehr der Sorgfaltspflicht gegenüber dem Konsumenten bewusst geworden: Viele Produzenten und Verteiler nehmen diese wahr, indem sie eigene und private Untersuchungslaboratorien und damit direkt Konsumentenschutz betreiben. Es muss aber nochmals betont werden, dass eine solche Analysetätigkeit des Handels keinesfalls als freiwillige Unterstützung behördlicher Arbeit gelten darf, sondern im Rahmen der Sorgfaltspflicht zu den ureigenen Aufgaben von Produzent und Verteiler gehören. Es erstaunt daher immer wieder, wenn gewisse Importeure vorgeben, für die Qualität importierter Lebensmittel seien nicht sie, sondern der fremdländische Produzent oder in dessen Stellvertretung die schweizerische Lebensmittelkontrolle verantwortlich. Dass sie dann auch noch gerade erwarten, diese Kontrolle werde für sie gratis durchgeführt, zeugt kaum von richtig verstandenem Verantwortungsbewusstsein. Glücklicherweise sind sich heute die meisten Lebensmittelproduzenten, Importeure und Verteiler ihrer Aufgabe im Rahmen des Konsumentenschutzes sehr wohl bewusst.

- Die Rolle von Wissenschaft, Toxikologie und Analytik im Spannungsfeld

Der Kantonschemiker erwartet vom Toxikologen verlässliche Unterlagen über die mögliche gesundheitliche Gefährdung des Konsumenten mit Fremdstoffen und Inhaltsstoffen. Artikel 6 der eidg. Lebensmittelverordnung verlangt nämlich u.a. folgendes: «Lebensmittel dürfen Stoffe und Organismen nur in Mengen enthalten, welche die menschliche Gesundheit nicht gefährden können.» Aber insbesondere Artikel 4 der Verordnung des Eidg. Departementes des Innern über die Beurteilung von Fremdstoffen in oder auf Lebensmitteln, welche gegenwärtig im Entwurf vorliegt, würde nach Inkrafttreten dem Kantonschemiker eine kaum vollziehbare oder gar zumutbare Verantwortung aufbürden; es heisst hier nämlich: «Wird die Höchstkonzentration eines Fremdstoffes in gesundheitsgefährdendem Ausmass überschritten, darf das betreffende Lebensmittel nicht in Verkehr gebracht werden». Das «gesundheitsgefährdende Ausmass» kann letztlich nur der Toxikologe festlegen; fehlen nun aber dem Kantonschemiker die ent-

sprechenden toxikologischen Beurteilungsgrundlagen, wie z.B. letzthin beim Perchlorethylen in Eiern, beim Nitrosamin in Bier oder in den Nuggis, beim Aflatoxin in Käse oder Mais, dann bleiben dem Kantonschemiker in der Regel nur zwei Möglichkeiten: Entweder er wartet auf toxikologische Grundlagen sowie Beurteilungsrichtlinien des Bundesamtes für Gesundheitswesen, oder aber er beschafft sich diese selber und in eigener Verantwortung und nimmt selbständig toxikologische Extrapolationen vor, um das «gesundheitsgefährdende Ausmass» von Fall zu Fall selber festlegen zu können.

Vom Wissenschaftler, insbesondere vom Analytiker, erwartet der Kantonschemiker empfindliche und überprüfte Analysemethoden. Nach dem Lebensmittelgesetz wäre das Zuverfügungstellen von Methoden eine der Aufgaben des Bundesamtes für Gesundheitswesen. Es hat sich jedoch gerade in der letzten Zeit mit dem Bekanntwerden vieler neuer, analytisch anspruchsvoller Probleme (z.B. Anilin in spanischem Olivenöl, polychlorierte Biphenyle in Milch, Hormone und Tranquillizer in Fleisch) erwiesen, dass dieser Weg nicht gangbar ist; der Kantonschemiker muss selber über das notwendige wissenschaftliche und analytische Potential verfügen, um zeitgerecht die sich aufdrängenden Analysen durchführen zu können: Das Ausarbeiten neuer analytischer Methoden ist damit zu einer der wichtigsten Tätigkeiten des kantonalen Laboratoriums geworden. Dass gerade auf diesem Gebiet eine sehr fruchtbare Zusammenarbeit mit Industrie und Hochschule vonnöten ist, bestätigte sich in letzter Zeit immer wieder. So war der Kantonschemiker Bern ausserordentlich froh, auf das GC/MS-System und das Elektronenmikroskop der chemischen Institute der Universität Bern zurückgreifen zu können.

- Die Rolle des Konsumenten im Spannungsfeld

Der Konsument ist in den letzten Jahren auf dem Gebiet der Lebensmittelkontrolle mehr und mehr aktiv geworden: So hat er z.B. wesentlich mitgeholfen, neue gesetzliche Regelungen durchzusetzen (Bestandteilsdeklaration), notfalls aber hat er auch durch direkte politische Interventionen und Boykotte am Markt (Hormonaffäre, Ravioli-affäre) die Intensität amtlicher Kontrollen nicht nur beeinflusst, sondern sogar massgeblich bestimmt. Den positiven Aspekten derartiger Einflussmassnahmen stehen aber auch gewichtige Nachteile gegenüber: Die Lebensmittelkontrolle wird nämlich dadurch oftmals mit weniger wichtigen Aufgaben belastet, sie muss sich oftmals mit toxikologisch kaum relevanten Problemen, z.B. dem Hormonproblem, abgeben, statt ihre volle Kapazität den schwerwiegenden Nitrosamin- und Aflatoxinproblemen, dem Blei- und Cadmiumproblem widmen zu können. Der Konsument wird sicher noch lernen müssen, in seinen Forderungen — auch nach sogenannten ungiftigen Lebensmitteln — verhältnismässig zu bleiben. Es ist klar, dass er dies nur dann kann, wenn er offen und umfassend informiert wird.

3. Analyse des Spannungsfeldes anhand aktueller Probleme der Lebensmittelkontrolle

Anhand einiger aktueller Probleme der Lebensmittelkontrolle soll nun das stetige Spannungsfeld, in dem sich der Kantonschemiker mit Wissenschaftler, Gesetzgeber, Produzent und Konsument befindet, aufgezeigt werden.

3.1. Mykotoxine

Die Mykotoxine, oder etwas laienhaft Schimmelpilzgifte genannt, gehören zu den schwerwiegendsten Problemen der Lebensmittelkontrolle. Die bekanntesten Mykotoxine sind die Aflatoxine und das Patulin. Aflatoxin B₁, eines der 4 wichtigsten Aflatoxine, gilt heute als das stärkste chemische Karzinogen überhaupt. Leberkrebs wurde bei allen getesteten Tierarten gefunden. Wahrscheinlich können — allerdings in wesentlich geringerem Ausmass — auch in andern Organen, wie Niere, Magen und Dickdarm, durch Aflatoxine Krebse gebildet werden.

Um die für einen Menschen höchstzulässige Aflatoxindosis festlegen zu können, sollte diejenige Menge Aflatoxin bekannt sein, die bei weniger als z.B. 1 unter 10⁶ Exponenten einen Tumor auslöst. Die Toxikologen berechnen heute diese Menge Aflatoxin durch Extrapolation auf etwa 1 pg/kg Körpergewicht (KG). Es scheint, dass bei einer durchschnittlichen täglichen Aflatoxin-Aufnahme von 1-100 ng/kg KG die Leberkarzinom-Häufigkeit merklich ansteigt. Aus diesen Überlegungen heraus forderten die Toxikologen in der Schweiz vor einigen Jahren, die durchschnittliche Aufnahme von Aflatoxin habe wenn immer möglich weniger als 1 ng Aflatoxin B₁/Mensch/Tag zu betragen.

Aufgrund dieser toxikologisch sehr strengen Beurteilung ergab sich für den Gesetzgeber die Konsequenz, eine eventuelle Toleranzgrenze möglichst tief anzusetzen. Hier zeigten sich denn auch ganz klar die Grenzen der Analytik: Es war vor 3-4 Jahren mit den beiden gängigen Bestimmungsmethoden, der DC und der HPLC [1,2], gerade noch möglich, Aflatoxin B₁ in Erdnüssen bis zu Konzentrationen von ca. 1 ppb eindeutig nachzuweisen. So wurde denn diese Nachweisgrenze als gesetzlicher Grenzwert fixiert, währenddem er für Milch auf 50 ppt festgelegt wurde (Tabelle 1).

Tabelle 1: Grenzwerte und Nachweisgrenzen für Aflatoxin B₁ und M₁ in einigen Lebensmitteln

Lebensmittel	Grenzwert	Nachweisgrenze
Nüsse, Mandeln	1 ppb B ₁	0,1 ppb
Milch	50 ppt M ₁	5 ppt
Käse	250 ppt M ₁	50 ppt
Kindernährmittel auf Milchbasis	10 ppt M ₁	5 ppt
Mais	1 ppb B ₁	0,1 ppb

In den letzten Jahren nun hat die Analytik — vor allem bezüglich der Nachweisgrenze der Methode — grosse Fortschritte gemacht. Es wäre daher heute ohne weiteres möglich, den Grenzwert abzusenken. Diese Überlegung, die sicher aus dem Blickwinkel des Konsumentenschutzes für eine eindeutig kanzerogene Substanz gesundheitspolitisch auch vertretbar wäre, stösst nun auf fast unüberwindbare wirtschaftliche Barrieren: Einerseits hat nämlich die Schweiz schon heute weltweit gesehen die tiefsten Aflatoxin-Toleranzgrenzen, andererseits müssten bei einem weiteren Absenken des Toleranzwertes zusätzliche riesige Lebensmittelmengen vernichtet oder reexportiert werden.

Wie sieht nun die Situation heute aus? Dem Jahresbericht des Kantonschemikers Baselland, dessen Kontrollgebiet die meisten Erdnuss-Importe in die Schweiz durchlaufen, kann entnommen werden, dass in den Jahren 1977-1981 rund 17'000 Tonnen Erdnüsse importiert wurden, davon jedoch rund 900 Tonnen wegen unzulässig hoher Aflatoxinkontamination für den Konsum gesperrt werden mussten. Erfreulicher steht es glücklicherweise mit der Aflatoxin-Belastung der Milch. Nach dem Fütterungsverbot von Erdnusschrot für Milchkühe im Jahre 1980 hat sich hier die Situation nämlich ständig verbessert (Tabelle 2).

Tabelle 2: Resultate der Aflatoxinkontrollen in Milch im Kanton Bern in den Jahren 1980-1982 (Kantonales Laboratorium Bern)

	1980	1981	1982
Gesamtzahl der Milchlieferanten des Kantons Bern	14860		
Zahl der überprüften Milchlieferanten	3891	1592	2123
Zahl der überprüften Milchlieferanten von Milch mit über 50 ppt Aflatoxin M ₁	25	2	0

Unbewältigte Aflatoxin-Probleme existieren heute noch beim ausländischen Milch- resp. Molkenpulver (die vor allem bei der Herstellung von Kindernährmitteln Verwendung finden) und beim Mais. Und gerade bei letzterem Lebensmittel zeigt sich das vielgesichtige Spannungsfeld, in dem sich der Kantonschemiker befindet: Würden nämlich bezüglich der Aflatoxinkontrollen bei Mais gleich strenge Massstäbe angesetzt wie bei Erdnüssen, dann würde der Mais je nach Erntejahr vom Speisezettel des Konsumenten verschwinden müssen, ganz einfach, weil es in gewissen Jahren kaum mehr gesetzeskonformen Mais gibt. Der Toxikologe unterstützt ein derart restriktives Vorgehen nicht, mit der Begründung, die Belastung über Mais sei ja nur sporadisch und könne durch die Verbesserung der Aflatoxin-Situation auf andern Gebieten (z.B. bei der Milch) ausgeglichen werden. Der Gesetzgeber wird unter dem Druck vor allem der wirtschaftlichen Konsequenzen (Fragen der Kriegsvorsorge und der Existenzberechtigung der schweizerischen Mäihmühlen) evtl. gezwungen sein, das anstehende Mais-

problem durch ein leichtes Anheben der heutigen Aflatoxin-Toleranzgrenze von 1 ppb auf ca. 2 ppb zu meistern.

3.2. Nitrat/Nitrit/Nitrosamine

Zum Aufbau von Aminosäuren und Proteinen nehmen Pflanzen Nitrat aus dem Boden auf. Nitrat gelangt in den Boden nicht nur in Form von Kunstdünger, sondern auch über natürliche Düngstoffe. Daneben gelten gewisse Böden, so vor allem der Moorboden (z.B. im Seeland) als von Natur aus Stickstoffreich. Der Mensch nimmt nun das Nitrat über Lebensmittel und Trinkwasser auf. An sich ist das Nitrat toxiologisch kaum von schwerwiegender Bedeutung. So hat die WHO einen ADI-Wert von 3,7 mg pro kg KG festgelegt, was für eine erwachsene Person von 60 kg KG eine höchstzulässige Tagesdosis von 220 mg ausmacht.

Wesentlich problematischer sind die Folgeprodukte des Nitrates, nämlich Nitrit und Nitrosamine. Die Reduktion von Nitrat zu Nitrit kann sowohl exogen

(z.B. bei der Lagerung von Spinat bei Zimmertemperatur durch mikrobielle Nitratreduktasen) als auch endogen (im Speichel und Magen-Darm-Trakt) erfolgen.

Nitrit kann in höheren Konzentrationen vor allem bei Säuglingen zur Methämoglobinämie führen. Klinische Symptome zeigen sich ab einem Methämoglobin-Anteil von 20% des gesamten Hämoglobins. Untersuchungen haben gezeigt, dass unter unseren landesüblichen Verhältnissen der Säugling noch kaum gefährdet ist. Trotzdem hat der Kantonschemiker im Sinne einer Präventivmassnahme in allen Gemeinden des Kantons Bern, deren Trinkwasser dauernd mehr als 40 mg Nitrat/Liter aufweist, die Bevölkerung dahingehend informiert, Säuglinge seien nicht mehr mit diesem Wasser zu ernähren.

Viel kritischer ist die Situation beim Nitrosamin. Nitrosamine sind Präkarzinogene, die durch α -C-Hydroxilierung zu proximalen Karzinogenen aktiviert werden. Bisher fehlt allerdings noch der letzte Nachweis der Kanzerogenität beim Menschen, obwohl Tierversuche recht eindeutige Hinweise gebracht haben.

Da schlüssige toxikologische Grundlagen offenbar noch fehlen, konnte der Gesetzgeber auch noch keine definitiven Toleranzgrenzen für Nitrosamine in Lebensmitteln festlegen. Dieses Dilemma zeigte sich insbesondere vor ca. 1 Jahr, als in Bier und Spirituosen erstmals Nitrosamine nachgewiesen wurden. Die bis anhin bekannten Nachweismethoden basierten auf dem TEA-Gerät (Thermal Energy Analyzer) sowie auf einer GC/MS-Methode. Aus gerätetechnischen Überlegungen entwickelte das Kantonale Laboratorium Bern eine bisher kaum bekannte Methode auf der Basis der HPLC [3,4,5] bis zur Labor-Reife. Dabei werden die Nitrosamine unter Normaldruck abdestilliert, in Dichlormethan extrahiert, mit HBr in sekundäre Amine gespalten, welche anschliessend mit NBD-Cl (7-Chlor-4-nitrobenzo-2-oxo-1,3-diazol) umgesetzt werden. Die Trennung und Bestimmung der NBD-Amine erfolgen mit HPLC.

Aus der Erkenntnis heraus, dass Untersuchungen nur dann zu einem Ergebnis, d.h. zu einer Verbesserung der Marktsituation führen, wenn auch Massnahmen folgen, legten die Kantonschemiker in Zusammenarbeit mit dem Bundesamt für Gesundheitswesen provisorische Nitrosamin-Grenzwerte fest: Dabei konnte konsumentenpolitischen Forderungen nach einer Nulltoleranz für Nitrosamine in Bier nicht vollumfänglich gefolgt werden; es musste nämlich gleichzeitig auf die damalige Marktsituation Rücksicht genommen werden, wobei es aufgrund der Vorräte an Malz (welches für den Nitrosamingehalt verantwortlich ist) gar nicht möglich gewesen wäre, von einem Tag auf den andern nitrosaminfreies Bier zu erzeugen. So wurden Biere mit mehr als 1 ppb Nitrosamin beanstandet, ab 2 ppb jedoch beschlagnahmt. Diese Toleranzwerte werden demnächst erneut abgesenkt.

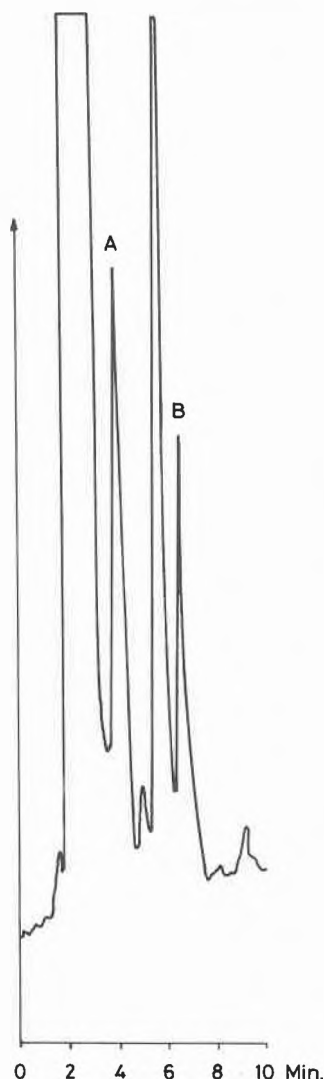


Abb. 2: Bestimmung der Nitrosamine in Bier als NBD-Amine mit HPLC: A = 3,7 μ g Nitrosodimethylamin (NDMA) / Liter Bier; B = Nitrosopiperidin (interner Standard)

Table 3: Resultate der Nitrosaminkontrollen in Bier durch das Kantonale Laboratorium Bern in den Jahren 1981 und 1982

Produktionsort	Anzahl untersuchte Proben	Nitrosamingehalt (μg NDMA/l Bier)
Kanton Bern	2	3,7
	30	< 1
Schweiz (exkl. Kt. Bern)	19	< 0,5
	18	0,5 - 1
Ausland	26	< 0,5
	25	0,5 - 1

In Tabelle 3 sind die Resultate der Bier-Analysen, die in den Jahren 1981 und 1982 im Kantonalen Laboratorium Bern durchgeführt wurden, zusammengestellt. Durch konsequente Kontrollen und hartes Eingreifen durch die Kantonschemiker waren die Produzenten gezwungen, verbesserte Malzqualitäten einzukaufen, um dem Nitrosaminproblem Herr zu werden. Dies ist denn auch vollumfänglich gelungen. Bis es jedoch soweit war, setzte es viele hektische und spannungsgeladene Diskussionen der Kantonschemiker mit dem Gesetzgeber, den Produzenten, den Toxikologen und insbesondere den Analytikern in den kantonalen Laboratorien, die innert kürzester Zeit eine weitgehend neue Methode entwickeln mussten, ab.

3.3. Mikrobiologie von Schlagrahm

Vollrahm resp. der daraus hergestellte Schlagrahm muss strengen gesetzlichen Anforderungen bezüglich Gesamtkeimzahl, Zahl an coliformen Keimen und Staphylokokken etc. genügen. Die neuesten Resultate von Kontrollen durch das Kantonale Laboratorium Bern von konsumfertigem Schlagrahm und Schlagrahmprodukten aus Restaurants, Hotels, Patisserien etc. sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Table 4: Resultate der mikrobiologischen Kontrolle von Rahm und Schlagrahm durch das Kantonale Laboratorium Bern im Jahre 1982

- Rahm aus nicht-angebrochenen Originalpackungen: 14 Proben untersucht; keine Probe zu beanstanden
- Rahm aus angebrochenen Packungen und Vorratsgefässen: 50 Proben untersucht; 23 Proben zu beanstanden
- Schlagrahm: 63 Proben untersucht; 47 Proben zu beanstanden

Rund 70% aller untersuchten Schlagrahmproben genügen somit den Vorschriften nicht und sind mitverantwortlich für verschiedenste Lebensmittelvergiftungen der letzten Zeit. Der von der Grossmolkerei gelieferte Rahm ist in der Regel einwandfrei; die massive Verkeimung erfolgt erst im Restaurant, Hotel, Tea-Room, Bäckerei: Einerseits sind die verwendeten Schlagrahmapparaturen technische Wunderwerke, sie lassen sich jedoch kaum reinigen und werden damit zu beliebten Nährböden für Bakterien. Andererseits hal-

ten die Kühltemperaturen im Verarbeitungsbetrieb (z.B. in Kühlschränken) den Anforderungen vielfach nicht stand.

Der Kantonschemiker steht somit heute vor der Alternative, entweder die Geräte-Lieferanten zur Herstellung reinigungsfreundlicher Modelle zu zwingen oder dann aber einen Grossteil der Schlagrahmprodukte zu verbieten. Das Spannungsfeld nicht nur zum Produzenten, sondern auch zum Konsumenten, ist somit evident: Wer verzichtet gerne auf seine Meringue resp. Schwarzwäldertorte?

Eine Einschränkung des Schlagrahmkonsums würde jedoch auch zu einer schwerwiegenden Konfliktsituation mit der Landwirtschaft führen: Rahm ist eines unserer führenden Milchprodukte und jeder Konsumrückgang könnte verheerende wirtschaftliche Folgen zeitigen. Dass der Gesetzgeber dieser Situation Rechnung tragen und die mikrobiologischen Anforderungen eventuell lockern wird, darf aus gesundheitspolitischen Gründen kaum erwartet werden. Es bleibt also zu hoffen, dass der Druck der Lebensmittelkontrolle auf Gastgewerbe und Patisserien die Hersteller von Schlagrahmapparaten zur Vernunft, d.h., zu sinnvollen Neukonstruktionen, bringen wird.

3.4. Milben in Feigen

Vor einigen Monaten wurde bekannt, dass Feigen — insbesondere türkischen Ursprungs — sehr stark mit Milben befallen seien. Milben, eine Unterklasse der Spinnentiere, sind in Lebensmitteln nicht nur aus ästhetischen Gründen, sondern auch aus gesundheitlichen Aspekten unerwünscht: Es ist nämlich bekannt, dass gewisse Milbenarten allergische Reaktionen beim Menschen hervorrufen können. Die Untersuchungen des Kantonalen Laboratoriums Bern ergaben, dass bei den kontrollierten Feigen nicht nur lebendige Milben (Abb. 3), sondern auch die entsprechenden Eier (Abb. 4) oder — bei begaster Ware — auch Milbenfragmente, insbesondere Milbenbeine, anzutreffen waren. Der Kantonschemiker liess daraufhin alle mit Milben befallenen Feigen aus dem Markt zurückzie-



Abb. 3: Gegenlichtaufnahme einer adulten Milbe (*Akarus siro*), aus Feigen isoliert

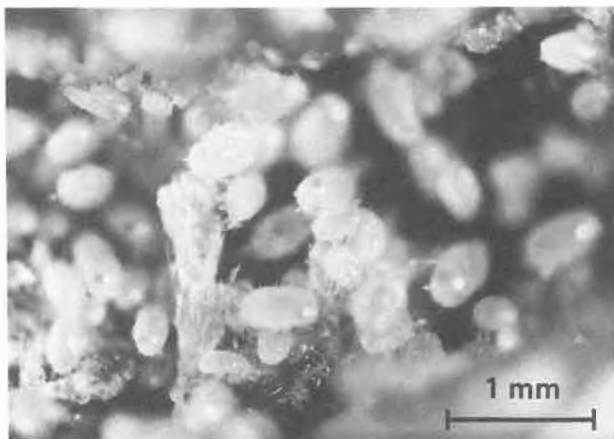


Abb. 4: Milben (*Akarus siro*) und Milbeneier auf einer Feige in verschiedenen Entwicklungsstadien

hen, was über einen gewissen Zeitraum zu Mangelsituationen in den Verkaufsgeschäften geführt hat.

Ein erstes Problem nach dem Bekanntwerden des Milbenbefalls bestand im Milbennachweis [6]. Lebendige, auf den Feigen massiv auftretende Milben konnten zwar durch einen geübten Experten von Auge als weisse, sich bewegende Punkte erkannt werden. Milben in geringerer Zahl mussten jedoch vorerst durch spezielle Verfahren angereichert werden, damit sie anschliessend mikroskopisch einwandfrei identifiziert werden konnten. Noch viel schwieriger gestaltete sich der Nachweis von Milbenbestandteilen. Es ist bekannt, dass sich Milben-Kadaver relativ rasch zersetzen und so einem direkten Nachweis entgehen. Zurück bleiben dabei die chitinreichen Bestandteile, insbesondere die Beine, die in einem besonderen Verfahren angereichert, anschliessend angefärbt und mikroskopisch identifiziert werden können.

Sehr problematisch gestaltete sich in der Folge die Beurteilung der Untersuchungsergebnisse. Wohl sind gemäss eidgenössischer Lebensmittelverordnung verunreinigte Lebensmittel zu beanstanden. Ab welchem Kontaminationsgrad sind nun die Feigen aber zu beschlagnahmen? Sicher auch im Sinne der Konsumentenerwartung wurden alle Feigen mit lebenden Milben beanstandet und aus dem Markt entfernt; Feigen mit hohen Anteilen von Milbenfragmenten erlebten dasselbe Schicksal.

Diese strengen Massnahmen der Lebensmittelkontrolle stellten Importeure und Handel vor reelle Probleme, gab es doch während einer gewissen Zeitspanne kaum milbenfreie Feigen. Toxikologisch gesehen lässt sich dieses konsequente Vorgehen kaum rechtfertigen. Aber der Konsument hat schon aus ästhetischen Gründen Anrecht auf milbenfreie Lebensmittel, auch wenn die bis anhin verzehrten Feigen — und mit ihnen recht viele andere Lebensmittel — sicher schon oftmals, und ohne dass die Lebensmittelkontrolle dies bemerkt hätte, Milben enthielten und auch in Zukunft enthalten werden.

3.5. Herkunftsbezeichnung bei Bienenhonig

Der Schweizer Konsument legt sehr grossen Wert auf eine richtige Herkunftsbezeichnung beim Bienenhonig. Selbstverständlich spielt hierbei der Preis von Honigen verschiedener Provenienzen eine sehr grosse Rolle: Schweizer Honig ist 3-4 mal teurer als gewisse ausländische Bienenhonige. Zur Wahrung der Proportionen sei jedoch sofort eingeschränkt, dass die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Honige sehr ähnlich ist und aus dieser Optik jedenfalls derartige Preisdifferenzen kaum gerechtfertigt sind. Die Bestimmung einer Honigherkunft ist somit auf chemischem Wege gar nicht möglich. Hingegen bietet die mikroskopische Pollenanalyse von Honig eine ausgezeichnete Möglichkeit zur Bestimmung der Honigherkunft. Diese Pollenanalyse eines im Kanton Bern als «Veltliner-Bienenhonig» verkauften Produktes ergab folgende Pollenverteilung:

- ca. 60% Eucalyptus
- ca. 35% Weissklee und Sulla
- ca. 5% Sonnenblumen, Disteln, Flockenblume, Hornklee

Dieser Honig muss somit aufgrund des Pollenbildes aus einer Gegend stammen, in der Eucalyptus häufig vorkommt. Dies ist jedoch im Veltlin keineswegs der Fall, sondern erst in Gegenden weiter südlich in Italien. Der fragliche Honig musste daher in «Italienischen Bienenhonig» umbenannt werden.

Der Konsument konnte somit in seiner Verbrauchererwartung geschützt werden durch eine hochempfindliche, aber äusserst anspruchsvolle Pollenanalyse. Für den einen oder andern schweizerischen Honigimporteur mag eine Unterscheidung in «Veltliner Honig» oder «Italienischer Honig» eher spitzfindig erscheinen: Je nach Marktlage und Preissituation wird er seinen Honig einmal aus dem Veltlin, einmal aus Italien beziehen resp. entsprechende Mischungen herstellen. Dabei verwendet er vielleicht immer die gleiche Etikette und wird insgeheim darauf hoffen, die Lebensmittelkontrolle werde den Unterschied nicht herausfinden. Sein Einwand, er habe in guten Treuen geglaubt, der gelieferte Honig stamme tatsächlich aus dem Veltlin, kann nicht akzeptiert werden: Es gehört schlussendlich zur Sorgfaltspflicht eines Produzenten resp. Importeurs, durch eigene Massnahmen die Richtigkeit aller dem Konsumenten gegenüber gemachten Angaben zu überprüfen.

3.6. Perchlorethylen (PER) in Eiern

Aufgrund eines internen Gesprächs des Kantonschemikers Bern mit den Amtskollegen von Stuttgart wurden im Kantonalen Laboratorium Bern vor ca. 1 Jahr bernische Eier auf den Lösungsmittelrückstand PER untersucht. Zu diesem Zweck musste vorerst in einer Blitzaktion im Laboratorium die entsprechende Nachweismethode bereitgestellt werden. Es wurde eine GC-Headspacemethode [7] mit einer Nachweisgrenze unter 20 ppb ausgearbeitet (Abb. 5).

PER wird oftmals bei der Futtermittelherstellung in

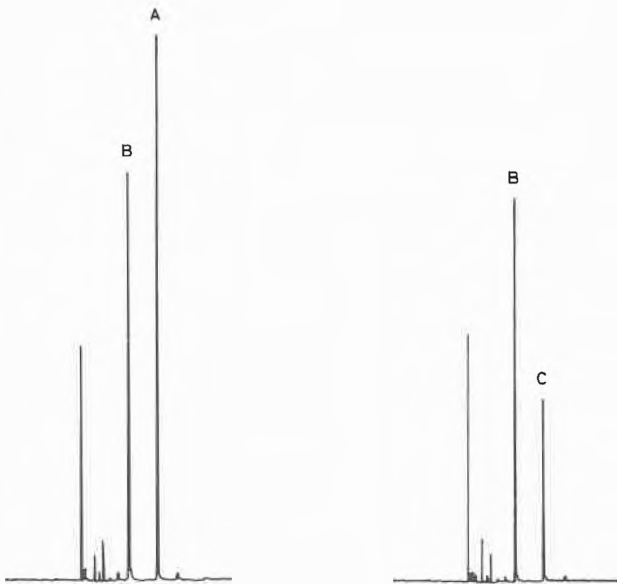


Abb. 5: Bestimmung von Perchlorethylen (PER) in Eiern mit GC-Headspacemethode: A = PER-Standard (1 ppm); B = interner Standard (1,1,2-Trichlorethan); C = 350 ppb PER in Eiern

den Extraktionswerken insbesondere bei der Kadaver- und Schlachtabfallverwertung als Lösungsmittel verwendet. Leider waren verschiedene Extraktionswerke den technischen Erfordernissen nur sehr mangelhaft angepasst: Es wurde nämlich anschliessend an die Extraktion nicht alles PER aus dem Futtermittel entfernt, in gewissen Hühnerfuttern blieben PER-Rückstände bis zu einer Konzentration von rund 1% zurück. Dass diese Lösungsmittelrückstände in derartigen Konzentrationen auf die Hühner beruhigend oder sogar narkotisierend wirkten, wurde von gewissen Hühnerfarmbesitzern eher als erwünschte und positive Randerscheinung festgestellt.

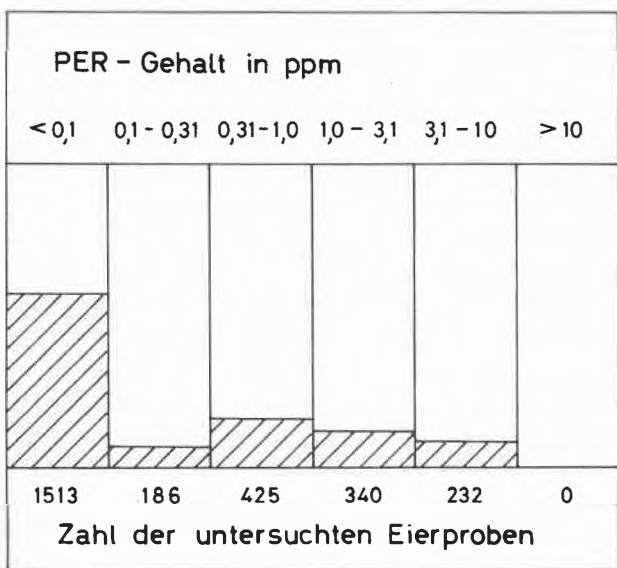


Abb. 6: Perchlorethylengehalte in Eiern des Kantons Bern vor Einleitung von Sanierungsmassnahmen (Resultate des kantonalen Laboratoriums Bern aus dem Jahre 1981); Toleranzwert: 1,0 ppm PER

Sicher weniger erfreulich — jedenfalls für Konsumenten, Toxikologen und Kantonschemiker — war die Tatsache, dass derartiges Futter mehr oder weniger hohe PER-Rückstände in Fleisch, Milch und insbesondere in Eiern ergaben. Eine erste, in den grösseren Hühnerfarmen des Kantons Bern durchgeführte Querschnittskontrolle, ergab katastrophale Ergebnisse (Abb. 6). Der Kantonschemiker stand nun angesichts der Resultate vor der Frage: Was ist zu tun, wie sind die Rückstände zu beurteilen? Es muss vorausgeschickt werden, dass der Gesetzgeber bis anhin keine Toleranzgrenze für PER festgelegt hatte. Der Toxikologe äusserte sich dahin, eine tägliche Aufnahme bis zu 50 mg PER pro Mensch beinhalte keine merkbare Gesundheitsgefährdung. Allerdings lagen auch einzelne Hinweise vor, wonach PER sich bei Versuchen mit Mäusen als karzinogen erwiesen hatte. Trotzdem wurde das eventuell krebserregende Potential von PER mindestens um etliche Grössenordnungen kleiner als das von Aflatoxin eingeschätzt.

Angesichts dieser toxikologisch eher unsicheren Lage und der Tatsache, dass keine Toleranzgrenze für PER existierte, schritten die Kantonschemiker zur Selbsthilfe: In einer gemeinsamen Sitzung schlugen sie aufgrund der bisher vorliegenden Untersuchungsergebnisse und den Beurteilungsrichtlinien in der Bundesrepublik Deutschland dem Bundesamt für Gesundheitswesen vor, es sei sofort eine vorläufige Toleranzgrenze von 1 ppm festzulegen: Dieser «action level» war als vorläufige Höchstgrenze zu verstehen, die in einer späteren Phase nochmals gesenkt werden soll.

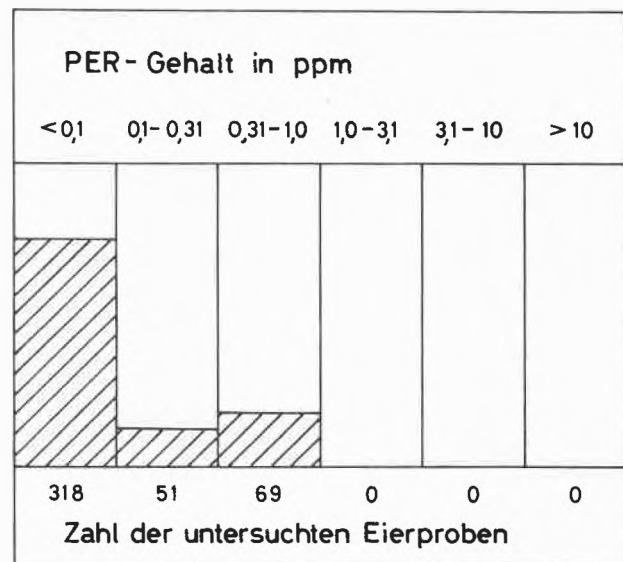


Abb. 7: Perchlorethylengehalte in Eiern des Kantons Bern nach Durchführung von Sanierungsmassnahmen (Resultate des kantonalen Laboratoriums Bern aus dem Jahre 1981); Toleranzwerte: 1,0 ppm PER

Das Bundesamt für Gesundheitswesen stimmte diesem Vorschlag zu, womit — sehr wahrscheinlich zum ersten Male in der Geschichte der Lebensmittelkontrolle — die Vollzugsbehörden selber de facto eine ge-

setzliche Toleranz festgelegt hatte. In der Folge wurden übermässig kontaminierte Futtermittel eliminiert und kontaminierte Eier für die industrielle Verarbeitung deklassiert. Nach einigen Wochen wurde eine neue Querschnittskontrolle durchgeführt: Die Resultate waren hervorragend, die Eier entsprachen nun praktisch lückenlos den Anforderungen (Abb. 7).

4. Schlussfolgerungen

Gerade dieses letzte Beispiel aus der Praxis zeigt, wie stark sich der Kantonschemiker in einem Spannungsfeld verschiedener Interessengruppen bewegt: Einerseits erwartet der Konsument mit vollem Recht, dass die von ihm konsumierten Eier kein gesundheitliches Risiko in sich bergen. Andererseits ist der Eierproduzent auf seine Futtermittellieferanten angewiesen, jede Futterumstellung kann schwerwiegende Folgen bezüglich Ertrag und Qualität zeitigen. Da eindeutige toxikologische Grundlagen fehlten, war der Gesetzgeber ausserstande, verbindliche Toleranzgrenzen festzulegen. Der Kantonschemiker und seine Mitarbeiter wiederum mussten nicht nur in einer Sofortaktion die notwendige Analytik bereitstellen (hier sei einfach noch bemerkt, dass man eine Methode erst dann optimieren kann, wenn der verlangte Messbereich, also die Toleranzgrenze, auch feststeht), nein, der Kantonschemiker wusste auch, dass seine Untersuchungen nur dann einen Sinn, eine sanierende Wirkung, haben, wenn er mit restriktiven Massnahmen, mit Beanstandungen, Beschlagnahmungen und Strafverfolgungen die Marktsituation verbessern kann. Durch das immer häufigere Auftreten von Meldungen über Schadstoffprobleme bei Lebensmitteln wird das Spannungsfeld, in dem sich der Kantonschemiker befindet, immer geladener: Der Konsument wird — nicht zuletzt durch unseriöse und sensationelle Informationen — mehr und mehr verunsichert und greift zu Selbsthilfeaktionen (Boykotts von einzelnen Lebensmitteln), die meistens sachlich überhaupt nicht begründet sind. Er erwartet vom Kantonschemiker die sofortige und gleichzeitige Lösung aller anstehenden Rückstandsprobleme.

Der Produzent wird durch immer strengere Vorschriften und durch immer tiefere Toleranzgrenzen in seinen wirtschaftlichen Entfaltungsmöglichkeiten eingeschränkt. Er kann gewisse Produkte nur noch unter einschneidenden Bedingungen führen, so dass z.B. ausländische Produkte oftmals für den Schweizer Markt speziell hergestellt und beschriftet werden müssen. So drängt denn gerade der Handel beim Gesetzgeber immer wieder auf eine internationale Harmonisierung der Vorschriften. Produzent und Verteiler werden aber auch immer mehr mit ihrer Sorgfaltspflicht konfrontiert: Sie müssen mehr und mehr Aufwendungen für Untersuchungen in eigenen oder privaten Laboratorien erbringen, alles Selbstverständlichkeiten, die sich jedoch mit Sicherheit auch auf den Preis der Lebensmittel auswirken.

Der Toxikologe kann dem Gesetzgeber heute kaum mehr zeitgerecht alle notwendigen oder wünschenswerten Unterlagen über Fremd- und Inhaltsstoffe von Lebensmitteln liefern. Damit kommt der Gesetzgeber mehr und mehr in Verzug mit dem Ansetzen von ver-

bindlichen Höchstkonzentrationen. Demgegenüber zeigt sich der Gesetzgeber sehr emsig im Erlass neuer gesetzlicher Vorschriften über Zusammensetzung und Bezeichnung von Lebensmitteln, wobei leider — sicher meistens ungewollt — immer wieder wirtschaftspolitische Überlegungen miteinfließen.

In dieser Situation steht der Kantonschemiker zwischen Produzent, Konsument und Gesetzgeber. Das angestrebte Ziel, es allen gut zu machen, bleibt in vielen Fällen in weiter Ferne. Nur durch eine gute Zusammenarbeit mit allen Kreisen, durch ein konsequentes Vorgehen in der Kontrolle und durch stetes Berücksichtigen der Verhältnismässigkeit kann der Kantonschemiker seine Aufgabe als Mittler erfüllen. Dafür jedoch müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- Der Kantonschemiker muss zweckmässig ausgebildet sein (als Chemiker, Analytiker, Toxikologe, Mikrobiologe, Jurist, Technologe, PR-Sachverständiger u.a. mehr).
- Der Kantonschemiker muss über erstklassige, analytisch orientierte Mitarbeiter verfügen.
- Der Kantonschemiker muss über das notwendige Instrumentarium, die notwendigen Räumlichkeiten und die entsprechenden Finanzen verfügen.

So kann es ihm gelingen, im Spannungsfeld von Konsumenten, Produzenten, Wissenschaft und Gesetzgeber seine Aufgabe zum Schutz vor Täuschungen sowie der menschlichen Gesundheit zu erfüllen.

Korrespondenzadresse

Dr. Urs Müller, Kantonschemiker, Kantonales Laboratorium, Postfach, CH-3000 Bern 9



Urs Müller

geboren 1941, schloss 1968 sein Chemiestudium an der Universität Bern ab. Nach dem Eintritt ins Kantonale Laboratorium Bern beschäftigte er sich vor allem mit der Leitung einer analytischen Arbeitsgruppe und mit Stabsaufgaben. Im Jahre 1975 erlangte er das eidg. Diplom als Lebensmittelchemiker. Seit 1981 ist er Kantonschemiker des Kantons Bern und in dieser Funktion zuständig für die Lebensmittelkontrolle im Kanton Bern.

Literatur

- 1 R. Gauch, U. Leuenberger und E. Baumgartner: *Journal of Chromatography* 178, 543 (1979)
- 2 Arbeitsgruppe Toxine Schweiz. *Lebensmittelbuch: Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* (in Vorbereitung)
- 3 W. Fritz und W.-J. Uhde: *Die Nahrung* 24, 471 (1980)
- 4 H.J. Klimisch und D. Ambrosius: *Journal of Chromatography* 121, 93 (1976)
- 5 L.C. Verhagen und J. Strating: *J. Inst. Brew.* 87, 57 (1981)
- 6 AOAC Methods, *Vegetable Mushrooms*, Nr. 44116 (1980)
- 7 Interne Vorschrift Kant. Laboratorium Bern

Neues aus Wissenschaft und Technik

Schwefelhexafluorid (SF₆)

Dr. A. Eidinger, Teilbereich Energieverteilung, BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., CH-8050 Oerlikon

Schwefelhexafluorid ist als Isolier- und Löschmedium heute aus dem Schaltgeräte- und Anlagenbau nicht mehr wegzudenken. Gasförmige Isolier- und Löschmedien weisen in Hoch- und Mittelspannungs-Schaltgeräten gegenüber flüssigen Medien eine Reihe von Vorteilen auf. So bilden sie einen homogenen Isolator, sind im allgemeinen sauber, leicht zu handhaben, unbrennbar und thermisch hoch belastbar. Die Wärmeenergie wird vom kompressiblen Gas problemlos aufgenommen. Besonders geeignet für die Verwendung als gasförmiges Isolier- und Löschmedium hat sich Schwefelhexafluorid (SF₆) erwiesen.

Eigenschaften von SF₆

SF₆ ist unbrennbar, ungiftig, geruch- und farblos und ist — bedingt durch seinen symmetrischen Molekülaufbau — chemisch äusserst stabil und inert (bis etwa 500°C); verhält sich also ähnlich wie ein Edelgas.

SF₆ ist mit einem spezifischen Gewicht von 6,14 g/l etwa fünfmal so schwer wie Luft. Sein Molekulargewicht beträgt 146.

Abb. 1 zeigt die Sättigungs-Dampfdruckkurve (Verflüssigungslinie) von SF₆ als Funktion von Druck und Temperatur. In einem abgeschlossenen Gasvolumen bleibt bei einer Temperaturänderung die Dichte konstant, während der Druck mit zunehmender Temperatur ansteigt (Kurven 1, 2 und 3). Da die dielektrische Festigkeit unabhängig von der Temperatur bei gleichbleibender Dichte konstant bleibt, ist diese, und nicht der Druck, für die dielektrische Dimensionierung von Geräten bestimmend. Trotzdem wird in der Praxis meist nicht die Dichte eines Gases, sondern dessen Druck (bei 20°C) angegeben, weil er eine leichter verständliche und einfacher messbare Grösse ist.

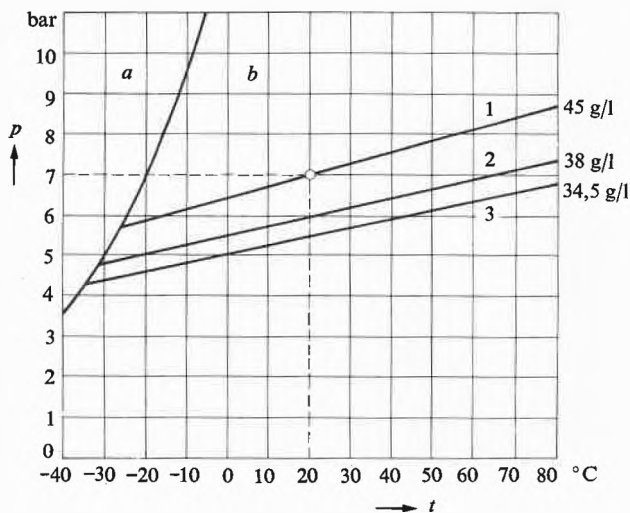


Abb. 1: Dampfdruckkurve des SF₆ und Kurven gleicher Dichte (1, 2, 3) als Funktion der Temperatur *t*

a = Flüssiger Bereich

b = Gasförmiger Bereich

Bei sinkender Gastemperatur wird schliesslich die Verflüssigungslinie (Abb. 1) erreicht: Druck und Dichte fallen dann wegen teilweiser Verflüssigung des SF₆ rasch ab. Wegen der Joulesschen Verluste in der Strombahn eines Schalters bleibt aber die Temperatur des Schaltergases bei halbem Nennstrom um etwa 6° und bei vollem Nennstrom um 25 bis 30° höher als die Umgebungstemperatur. Da-

mit stellt sich das Problem der Verflüssigung von SF₆ in der Praxis auch bei Unterschreitung der zulässigen Umgebungstemperatur meist nur dann, wenn ein Schalter während mehrerer Stunden stromlos war. Kondensiert SF₆ an den Isolatorflächen im Schalter, so wird — wie umfangreiche Versuche gezeigt haben — die elektrische Festigkeit dadurch praktisch nicht beeinflusst. Das Isoliervermögen ist in der Regel auch bei etwas geringerer Gasdichte noch ausreichend, so dass die Betriebsfähigkeit des Schalters nur insofern tangiert wird, als seine Ausschaltleistung etwas reduziert ist. Eine Lösungsmöglichkeit dieses Problems ist die Heizung des Gasraumes bei sehr tiefen Umgebungstemperaturen. Da aber der Verflüssigungspunkt nicht vom Gesamtdruck, sondern nur vom Partialdruck des SF₆ abhängt, kann eine Heizung des Gases dadurch vermieden werden, dass man z.B. für den Betrieb bei Umgebungstemperaturen bis -35°C die Dichte des SF₆ auf 34,5 g/l entsprechend Kurve 3 in Abb. 1 senkt und das dadurch bedingte geringere Isolations- und Löschvermögen im Vergleich zur Kurve 1 durch Zugabe eines anderen Gases (z.B. N₂ mit einem Partialdruck von ca. 2 bar) kompensiert.

SF₆-Gas besitzt bei gleichem Druck eine etwa 2,5 bis 3mal so hohe elektrische Festigkeit wie Luft (Abb. 2), oder praxisnäher ausgedrückt: Die gleiche elektrische Festigkeit wie die von Druckluft wird von SF₆ schon bei wesentlich tieferen Drücken erreicht. Besonders für gekapselte SF₆-Anlagen ergibt sich damit — wegen des geringeren benötigten Druckes — eine viel leichtere, einfachere und damit auch billigere Konstruktion, als dies bei Verwendung von Druckluft möglich wäre. Bei geringerem Druck ist ausserdem die notwendige, sehr hohe Dichtigkeit der Geräte wesentlich leichter beherrschbar.

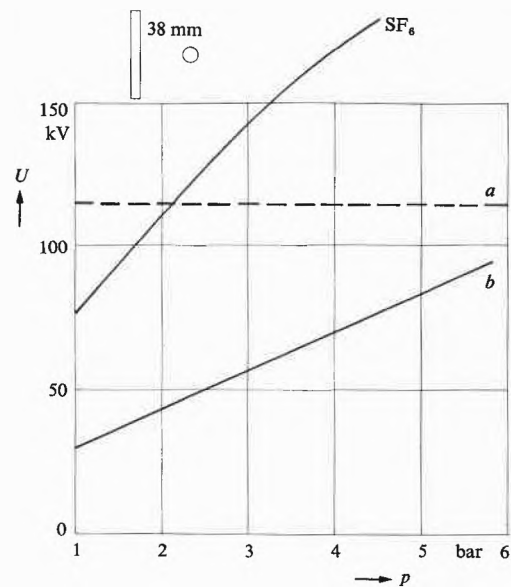


Abb. 2: Durchschlagfestigkeit E_{eff} von Transformatoröl a, Luft b und SF₆ in Funktion des Gasdruckes *p*

SF₆ ist nicht nur ein sehr gutes Isoliergas, sondern hat sich auch als Schaltmedium ausgezeichnet bewährt. Bei einer Temperatur von etwa 2000 K hat SF₆ eine sehr hohe spezifische Wärme und dementsprechend auch eine hohe Wärmeleitfähigkeit (Abb. 3), welche kurz vor dem und im Nulldurchgang des Stromes die Abkühlung des Lichtbogenplasmas begünstigt und damit die Lichtbogenlöschung erleichtert. Luft bzw. Stickstoff besitzen zwar ein ähnlich ausgeprägtes Wärmeleitfähigkeitsmaximum bei ca. 6000 K, das jedoch bei 4000 K schon weitgehend abgeklungen und daher nicht gleich wirksam ist.

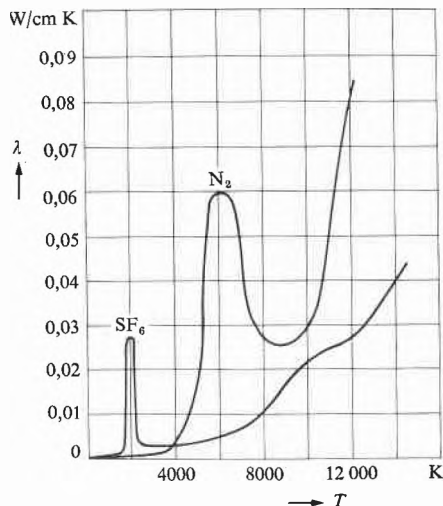


Abb. 3: Wärmeleitfähigkeit λ von SF₆ und Stickstoff N₂ in Abhängigkeit von der Temperatur T (Photos Brown Boveri)

Das elektronegative Verhalten des SF₆, d.h. die Eigenschaft, freie Elektronen einzufangen und negative Ionen zu bilden, ist zwar in erster Linie für die hohe elektrische Durchschlagsfestigkeit verantwortlich (Abb. 2), begünstigt aber auch eine rasche Wiederverfestigung der Schaltstrecke unmittelbar nach dem Erlöschen des Lichtbogens.

Da die Schallgeschwindigkeit in SF₆ besonders niedrig ist (137 m/s gegenüber 340 m/s in Luft), kann die für die Lichtbogenlöschung notwendige schnelle Gasströmung — anstelle des aufwendigeren Zwei-Druck-Prinzips — durch Verdichtung des Löschgases erst während der Ausschaltung erzeugt werden. Dies ermöglicht das konstruktiv besonders einfache und wirtschaftliche Blaskolbenprinzip für SF₆-Schalter, und auf Grund dieser Vorteile fand SF₆ rasch Eingang in die Schaltertechnik [1,2]. Für kleine Leistungen — wie sie bei Mittelspannungsschaltern üblich sind — kann man auch auf den Blaskolben verzichten, weil die Dissoziation von SF₆-Gas bei der hohen Temperatur des Lichtbogens eine enorme Volumenvergrößerung bewirkt, die beim Selbstblasprinzip für eine gezielte Löschmittelströmung ausgenutzt wird [3].

Literaturverzeichnis

1. J. Schneider: Aufbau und Einsatz moderner Schalter und Kompaktanlagen im Zuge von Neuentwicklungen. Bull. SEV 69, 647 (1978).
2. G. Maathe und H.P. Szente-Varga: SF₆-isolierte, metallgekapselte Schaltanlagen mit Nennspannungen von 72,5 bis 550 kV. Brown Boveri Mitt. 65, 220 (1978).
3. R. Schaumann und D. Poole: Das H-System — eine neue Generation von SF₆Mittelspannungs-Schaltgeräten. Brown Boveri Mitt. 64, 628 (1977).

Computertomografie in der Kohleforschung

Mit der Röntgentechnik der Computertomografie sind erstmals die Vorgänge im Innern von Kohleproben während der Vergasung und Verbrennung genau beobachtet worden. Anlässlich einer Tagung der amerikanischen Physikalischen Gesellschaft führten Mitarbeiter des General Electric-Forschungszentrums von Schenectady (New York) einen Zeitraffer-Film vor, der die bisher unbekannt Einzelheiten des Strukturwandels von Kohle beim Aufheizen enthüllte. Der Film zeigte, wie bei steigender Temperatur das ursprüngliche feste Gefüge allmählich in eine schaumartige Form übergeht.

Dies ist eine Folge der Verkokung, das heisst, verschiedener chemischer Reaktionen in der Kohle, die bei einer Temperatur von ungefähr 400 Grad Celsius einsetzen. Dabei werden leichtbrennbare Gase wie Wasserstoff, Schwefelsulfid und Kohlenwasserstoffe freigesetzt. Kenntnisse über die damit verbundenen Gefügeänderungen bilden eine Voraussetzung zum Verständnis des Verhaltens verschiedener Kohlesorten bei der Veredelung und Verwertung, die dank wissenschaftlich einwandfrei abgestützten Daten gezielt weiter zu verbessern wären.



Abb. 1: Kohleproben werden in den Ofen eingeführt, der im Computertomografen die Stelle eines Patienten einnimmt. (Bild GE)

Beim Kohleforschungsprogramm der General Electric kommt eine Technik aus der Medizin, die Computertomografie, zum Einsatz, wie sie von der Abteilung für medizinische Geräte dieser amerikanischen Firma in den frühen 70er Jahren entwickelt worden ist. Dieses Röntgenverfahren erlaubt, inhaltsreiche Querschnittsbilder beliebiger Organe des menschlichen Körpers aufzunehmen. Herkömmliche Röntgenverfahren hingegen erlauben nur einen Schattenriss ohne Auflösung in der Tiefe.

Zur Untersuchung der Vorgänge im Innern von Kohleproben während dem Erhitzen wurde ein Ofen entwickelt, der ähnlich wie der menschliche Körper in den Computertomografen eingeführt werden kann. Der Ofen besitzt einen Durchmesser von rund 30 Zentimetern und eine Länge von annähernd 70 Zentimetern. Die Verga-

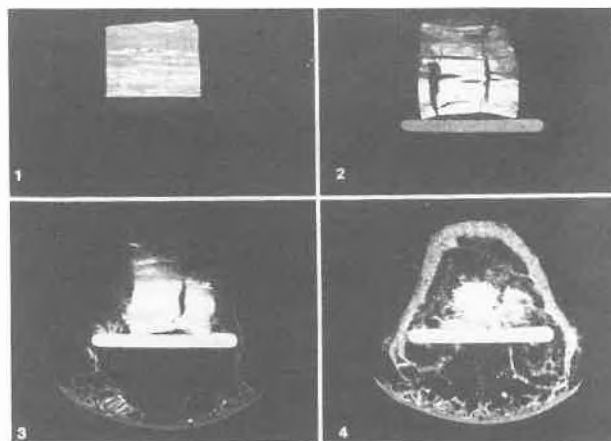


Abb. 2: Gefügewandlung von Kohle bei der Verkokung: Bei einer Temperatur von 100 Grad Celsius (Aufnahme 1) besitzt die Kohle eine dichte und feste Struktur. Bei der Erwärmung erscheinen Risse. Die Kohle dehnt sich aus, bis sie sich schliesslich bei 400 Grad Celsius (Aufnahme 4) in einen leichten Schaum verwandelt hat. (Bild GE)

sungsprodukte der Kohleproben werden einem Massenspektrometer zugeführt, welches die Bestimmung des Gehalts an Wasserstoff, Kohlenmonoxyd, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefelwasserstoff und Methan gestattet.

Bei den Versuchen wird zuerst ein Kohlestück von 5-10 Zentimetern Kantenlänge auf einer Keramikplatte in den Ofen eingeführt. Dieser wird verschlossen, am Massenspektrometer angeschlossen, in den Computertomografen eingeführt und angeheizt. Die Luft im Ofen wird durch Stickstoff ersetzt. Sobald eine Temperatur von 100 Grad Celsius erreicht ist, werden alle 30 bis 600 Sekunden Röntgenaufnahmen angefertigt. Der angeschlossene Computer rechnet diese sofort in Querschnittsbilder um, welche auf einem Bildschirm erscheinen. Unterschiedliche physikalische Dichten werden in Form verschiedener Farben visualisiert. Als Film festgehalten, zeigen die Bilder im Zeitraffer deutlich die allmähliche Wandlung der Kohlestruktur von einem festen Körper hoher Dichte zu einem leichten Schaum.

Nachdem die grundsätzliche Tauglichkeit des neuen Untersuchungsverfahrens abgeklärt ist, soll nun als nächstes die Verkokungsgeschwindigkeit verschiedener Kohlesorten systematisch bestimmt werden. Später wird an eine Anwendung beim Entwickeln von Katalysatoren für Kohleverbrennung und Verflüssigungsanlagen gedacht. Schliesslich lässt sich auch die direkte Verbrennung im Hinblick auf die Verminderung des Ausstosses von Schadstoffen noch wesentlich verbessern, wozu das neue Untersuchungsverfahren wichtige Grundlagen liefern wird.

Glosse

Das nächste Dia bitte!*

«Ich dachte, dass ich Sie in den acht Minuten, die ich habe, mal ins Bild setze, was unsere Gruppe im letzten Jahr gemacht hat. Also, in gewisser Weise ist das ein Fortschrittsbericht und ergänzt unsere Ausführungen, die wir hier im letzten Jahr vorgetragen haben. Deshalb werde ich die Nomenklatur nicht wiederholen. Könnte ich bitte das erste Bild haben? — Oh, ich glaube, Sie haben ein Magazin von jemand anders, meines ist das graue mit meinem Namen drauf, nein, Moment mal, nicht mein Name — wessen Name war es noch? Ah ja, Sie haben es gefunden; auf jedem Dia ist oben rechts ein roter Punkt, der dann im Projektor unten links sein muss. O.K.? Haben Sie's? Dann wollen wir mal sehen, neun, das ist das letzte Bild, nicht das erste, ja, jetzt haben Sie das richtige, aber seitenverkehrt. Beachten Sie doch den roten Punkt. Da sind zwei? Na ja, drehen Sie's bitte um 90 Grad, nein, andersrum — ja, jetzt haben wir's, so und nun noch das Licht aus, bitte. Ach, das tut mir leid, da ist wohl zuviel Text auf dem Dia und die Schrift ist etwas schwach. Kann man es hinten noch erkennen? Nein? Na ja, dann werd' ich's halt vorlesen oder besser nicht, es steht sowieso alles in der Veröffentlichung,

* Mit freundlicher Genehmigung der Schriftleitung entnommen aus: METROHM-Bulletin 2/82, Herisau

die wir etwa nächsten Monat herausbringen, und jedem, der will, kann ich einen Sonderdruck schicken. Wie auch immer, für die, die es lesen können: auf diesem Dia ist ein Blockdiagramm unserer Aufarbeitung, und bevor ich fortfahre, sollte ich sagen, dass da einige Druckfehler drin sind: in der dritten Spalte, viertes Kästchen von links — natürlich, das ist das zweite Kästchen von rechts — wenn Sie es lesen können, steht «alkalisch», also das sollte «sauer» heissen. Vielleicht sehen Sie auch das Wort «Mebmbrane», das sollte natürlich «Membrane» heissen. Also, dann wollen wir uns mal das nächste Dia anschauen — welches ist es denn? Ah ja, es ist das Streudiagramm. Die Mengen habe ich nicht markiert, aber wir haben die Konzentration gegen die Partikelgrösse aufgetragen — wenn ich mich recht entsinne, ist es normiert. Vielleicht kann ich mal einen Moment Licht haben, damit ich im Text nachsehen kann. Ja, da haben wir's ja — nun, so genau steht's hier auch nicht, wir könnten das herleiten, aber es lohnt wahrscheinlich nicht die Zeit. Bitte wieder dunkel. Schauen wir uns mal die Werte an: ich denke, wir können so eine Art lineare Abhängigkeit sehen — zwar mit einer gewissen Streuung, zugegeben, aber ich denke, die Daten deuten es wenigstens an. Wenn ich vielleicht den Lichtzeiger haben könnte, dann könnten Sie den Zusammenhang deutlicher sehen. Ich vermute, dass so ein Ding hier irgendwo rumliegt — nein, ich brauche kein Licht — hier ist es, und jetzt können Sie den Trend sehen, und da ist noch ein Hinweis auf einen weiteren Trend parallel unterhalb entlang zum ersten durch diesen Punkthaufen. Sie sehen es deutlicher, wenn ich mit dem Zeiger rüber zum nächsten — nein, ich habe nicht nächstes Bild gesagt, nur dass ich den Zeiger zum nächsten Punkt — wie dem auch sei, das nächste Bild ist da, und wir lassen es dabei. Nun, das sind die Grundlagen, auf denen die Daten des vorigen Dias beruhen; dies ist ein schmaler Abschnitt — könnten Sie das Bild etwas schärfer stellen? — ja, so ist es besser, es ist schwierig, das ganze Bild gleichmässig scharf zu bekommen. Also, die Ordinate ist eingestellt, hm, dieser Strich ist 1μ lang — können Sie mir folgen? Halt, er ist 10μ — oh Gott, der Chairman gibt mir das Zweiminutensignal. Es ist schwierig, Ihnen ein klares Bild von dieser Arbeit in nur acht Minuten zu geben, aber lassen Sie uns fortfahren. Wo war ich stehengeblieben? Ach ja, dieser Strich ist 10μ lang. Wenn wir jetzt zum nächsten Dia gehen, bitte, dies ist das Resultat der chemischen Analyse von der dunkleren Region, die sich im Zentrum des schmalen Abschnitts befindet. Ist es möglich, nochmal das vorherige Bild zu haben? Nein? Na ja, nicht so schlimm, sie können in der Analyse sehen, wie dominierend — Pardon, wie war das? Oh ja, die Fehler sind plus oder minus 1%, wenigstens ungefähr — das ist die Standardabweichung, nein, das kann nicht sein, das muss der Fehler des Mittelwertes — oh Gott, der Chairman sagt, dass meine Redezeit vorbei ist. Könnte ich noch eine halbe Minute? Sind noch Dias da? Wirklich? Na, dann lassen wir die nächsten beiden aus, aber das hier ist sehr wichtig. Es bringt verschiedene Fäden zusammen, die Sie wahrscheinlich im Verlauf dieses Vortrages auseinanderhalten konnten. Aber besser als durch die Details zu gehen ist es wohl, wenn wir Licht machen und ich noch ein oder zwei Schlüsseldaten an die Tafel schreibe. Der Chairman sagt, es ist keine Kreide da, na ja, wie gesagt, es steht alles in unserer Publikation. Hoffentlich war ich in der Lage, Ihnen des Pudels Kern unserer Arbeiten klar zu machen. Ich glaube, das ist alles, was man in so kurzer Zeit dazu sagen kann.»

(Übersetzt von JVG aus Nature 272, 743 (1978))

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Chronik

Hochschulnachrichten

Universität Genf

Prof. Dr. *Olivier Guisan* wurde zum ordentlichen Professor für angewandte Physik befördert.

Eidgenössische Technische Hochschule Lausanne

Folgende Professoren wurden zu Ordinarien für Chemie-Ingenieurwesen befördert:

- Prof. Dr. *Albert Renken*, geb. 1941
- Prof. Dr. *Urs von Stockar*, geb. 1942

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 21. Oktober 1982: Dr. *M.R. Schüpbach* (Kantonschemiker Basel-Stadt, Basel), Giftstoffe in Lebensmitteln? — 11. November 1982: Prof. Dr. *M.C. Whiting* (School of Chemistry, University of Bristol, Bristol, U.K.), The identification of dyes in textiles of archeological and art-historical interest. (Jeweils um 16.45 Uhr im grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johansring 19, Basel).

Berner Chemische Gesellschaft. 3. November 1982: Prof. Dr. *V. Prelog* (Laboratorium für organische Chemie, ETH Zürich), Enantiomerentrennung durch Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen. — 17. November 1982: Prof. Dr. *J.W. Stucky* (Pharmakologisches Institut, Universität Bern), Thermodynamische Optimierung biologischer Energiekonversion. (Jeweils um 16.30 Uhr im Hörsaal 16, Erdgeschoss Nordblock, der chemischen Institute, Freiestrasse 3, Bern).

Chemische Gesellschaft Fribourg. 26. Oktober 1982: Prof. Dr. *R. Scheffold* (Institut für organische Chemie der Universität Bern), Vitamin B₁₂ — ein lebendes Fossil. (Um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg, Pérolles).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 10. November 1982: Prof. Dr. *Jean-Claude Bünzli* (Institut de chimie minérale et analytique, Université de Lausanne), Quelques applications industrielles et scientifiques des terres rares. (Um 17.15 Uhr im Auditoire XII, Ecole de Chimie, Place du Château, Lausanne).

Chemische Gesellschaft Zürich. 3. November 1982: Prof. Dr. *G. Schatz* (Biozentrum, Universität Basel), Biologische Membranen: Struktur, Funktion und Biogenese. — 10. November 1982: Prof. Dr. *D.H. Williams* (University of Cambridge, England), An approach to antibiotic-receptor interactions by the use of proton NMR. — 17. November 1982: Prof. Dr. *J. Hinze* (Institut für Theoretische Chemie, Universität Bielefeld), Elektronegativität: Relikt oder Renaissance? (Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal CAB D2 des Chemiealtbaus der ETH, Universitätstrasse 6, 8092 Zürich).

Buchbesprechungen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. U — Uranium. Supplement volume 5A: Spectra. Chief Editor: *K.-C. Buschbeck*. 11982. 47 ills. XIII + 269 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 717.—.

Die Aktualisierung der Information über Uran bildet einen der Schwerpunkte des Gmelin-Instituts, sind doch seit 1975 mehr als 15 Bände zu diesem Element erschienen. Der vorliegende Band behandelt die Spektren von Uran und seinen Verbindungen. Das erste Kapitel behandelt in äusserst gründlicher Weise die Atomspektren (S. 1-69). Absorptions- und Lumineszenzspektren von Uranverbindungen, geordnet nach Oxidationsstufen, sind Gegenstand des zweiten Kapitels (S. 69-162). Röntgen-, Auger- und Photoelektronenspektren werden in den beiden folgenden Kapiteln zusammengestellt (S. 162-211), während der fünfte Abschnitt sich mit den Vibrationspektren beschäftigt (S. 211-241). Mit der Behandlung von Elektronenresonanz-, Kernresonanz- und Mössbauerspektroskopie (S. 241-268) schliesst der Band. Die Datenpräsentation ist sehr ausführlich und kann dadurch in vielen Fällen den Rückgriff auf die Originalliteratur ersetzen. Der Band enthält nicht nur die Zusammenstellung der relevanten spektroskopischen Ergebnisse (Literatur bis Ende 1979 erfasst) sondern auch deren Auswertung und Interpretation.

A. Ludi

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Si-Silicon. Supplement Volume B 1: Silicon and Noble Gases. Silicon and Hydrogen (including SiH_n - Oxygen compounds). Chief Editor: *U. Kriegerke*. 1982. 22 ills. XII + 259 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 711.—.

Nach mehr als 10-jährigem Unterbruch wird mit dem Band B1 die Literatur über das System Si-H bis 1980/81 ausgewertet. Als Einführung wird zunächst die Adsorption von Wasserstoff an Silicium und im Zusammenhang damit die Bildung von amorphen Si-H Verbindungen behandelt. Die instabilen Moleküle und Molekülonen SiH_n mit n = 1 bis 5 sind Gegenstand des folgenden Abschnittes. Rund zwei Drittel des Buches enthalten die Zusammenstellung der Information zu den Silanen, die mit der Analogie zu den C-H Verbindungen und mit ihrer Bedeutung in der Siliziumtechnologie spezielles Interesse beanspruchen. Anschliessend werden die Verbindungen mit Si-H- und Si-O-Bindungen behandelt, wobei die Siloxane die wichtigsten Verbindungsgruppe darstellen. Entsprechend der üblichen Anordnung der Information bringt der Band zu den einzelnen Verbindungen oder Verbindungsklassen Angaben über die Präparation, ausführliche Zusammenstellungen der physikalischen Daten, vor allem aus spektroskopischen Messungen und Daten zum chemischen Verhalten.

A. Ludi

Erbforschung heute

Von *Walter Klingmüller* 1982. 171 Seiten mit 89 Abb. und 25 Tabellen. Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach/Florida/Basel. Preis Broschur DM 38.—.

Das vorliegende Buch stellt einen interessanten Versuch dar, den heutigen Stand und die zukünftigen Möglichkeiten der modernen Genetik anhand ausgewählter Beispiele darzustellen. In einer Serie von 13 Artikeln stellen verschiedene Autoren ihre Fachgebiete vor, eine Palette, die von der Elektronenmikroskopie der Nukleinsäuren über Getreidegenetik bis zur pränatalen Diagnostik beim Menschen reicht. In dieser Form wird auf etwa 160 Seiten eine enorme Fülle an Informationen über Zell- und Molekulargenetik angeboten.

In dieser Fülle liegt aber gleichzeitig auch die Begrenzung dieses Werks. Das Buch richtet sich, gemäss den Intentionen des Herausgebers, an einen weiten Kreis von Interessierten auch aus den Peripheriebereichen der Biologie, sowie an den interessierten Laien. Andererseits scheint mir eine gewisse Kenntnis der modernen Genetik eine notwendige Voraussetzung zu sein für das Verständnis zumindest einiger Kapitel, sodass gerade der biologische Laie etliche Mühe haben könnte. Die einzelnen Kapitel sind von durchaus unterschiedlicher Qualität, insbesondere was das Herausarbeiten der wesentlichen Aspekte der verschiedenen Arbeitsgebiete betrifft. In diesem Zusammenhang scheint der Entschluss, die Autoren auch spezifisch zur Darstellung eigener Forschungsarbeiten einzuladen, der perspektivischen Breite einzelner Beiträge nicht eben förderlich gewesen zu sein.

Trotz dieser erwähnten Schwachstellen bleibt die Lektüre für den interessierten Leser ein sehr informatives Vergnügen, umso mehr, als es dem Herausgeber gelungen ist, einen ausgezeichneten Stil der Illustrationen und graphischen Darstellungen durchzusetzen.

Thomas Seebeck

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher

(Keine Besprechung)

Autoxidation von Kohlenwasserstoffen.

Technische Fortschrittsberichte. Band 65.

Von einem Autorenkollektiv der Technischen Hochschule «Carl Schorlemmer» Leuna Merseburg und des Leningrader Technologischen Institutes «Lensowjet».

VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, DDR Leipzig.

Advances in Organometallic and Inorganic Polymer Science. Ed. by *Charles E. Carraher, Jr.*, *John E. Sheats* and *Charles U. Pittman, Jr.*

Marcel Dekker, Inc. New York and Basel.

Neue Druckschriften

Kernenergie: ein neuer Beitrag zur Frage der Sicherheit

Die Schweizerische Naturforschende Gesellschaft (SNG) hat soeben den fünften Band ihrer Berichte zur Kernenergie herausgebracht zum Thema der Sicherheit der nuklearen Energieerzeugung. Das Besondere dieser Berichte liegt darin, dass sie gemeinsam von Wissenschaftlern erarbeitet werden, die der friedlichen Nutzung der Kernenergie als Befürworter, Gegner oder als Neutrale gegenüberstehen. Damit möchte die SNG zur Versachlichung der Auseinandersetzung um die Kernkraftwerke in unserem Lande beitragen. Die Publikationen richten sich an die interessierte Öffentlichkeit. Bis heute sind erschienen:

- Strahlengefährdung durch Kernkraftwerke
- Die thermischen Auswirkungen von Kernkraftwerken
- Emission radioaktiver Stoffe aus Kernkraftwerken im Normalbetrieb
- Die Lagerung radioaktiver Abfälle
- Physikalische und technische Grundlagen der Kernenergie
- Die Wahl des Standortes von Kernkraftwerken
- Der Brennstoffkreislauf der Leichtwasserreaktoren
- Die Sicherheit der nuklearen Energieerzeugung (französische Fassung in Vorbereitung)

Sicherheit der Kernenergieerzeugung

Der jüngste Band der Berichte der SNG zur Kernenergie behandelt das umstrittene Thema der Sicherheit und setzt bei den Begriffen Sicherheit und Risiko ein. Dann geht er auf die Aspekte der Sicherheit des ganzen Brennstoffkreislaufes von der Urangewinnung bis zur Stilllegung eines Kernkraftwerkes ein, dies sowohl für den normalen Betrieb als auch unter dem Gesichtspunkt der möglichen Störfälle.

Die Behandlung der nationalen und internationalen Strahlenschutzvorschriften sowie die Darlegung der Tätigkeit der Sicherheitsbehörden ergänzen die mehr technisch-naturwissenschaftlichen Informationen. Schliesslich wird ein erster Schritt gemacht, um die Sicherheit der Kernenergie mit der Sicherheit anderer Arten der Energieerzeugung zu vergleichen. Je ein besonderer Abschnitt befasst sich mit dem schnellen natriumgekühlten Reaktor und dem Unfall im Kernkraftwerk Three Mile Island-2 in Harrisburg, USA.

Die Berichte sind in deutscher und französischer Fassung zu beziehen bei:

Generalsekretariat SNG, Hirschengraben 11, 3001 Bern, Tel. 031/223375, zum Preis von Fr. 5.— bis 9.—.

VISOLUX
Lichtschranken

bewährt in Tausenden von Anlagen, erprobt in Dutzenden von Branchen —
REGLOMAT hat die Erfahrung!

3 Begriffe:
● Einweg-Lichtschranke
● Reflexions-Lichtschranke
● Reflexions-Lichttaster

REGLOMAT hat eines der grössten Lichtschrankenlager der Schweiz

verlangen Sie Informationen und Unterlagen bei

REGLOMAT

Reglomat AG, CH-9006 St.Gallen, Tel. 071-25 28 88, Telex 77405

Plastikmappen

zum schnellen Ein- und Ausheften der einzelnen CHIMIA/Chemie-Report-Hefte sowie zur geschlossenen Aufbewahrung ganzer Jahrgänge sind zum Preis von Fr.13.— inkl. Porto lieferbar.

Bestellungen an den Verlag



BAG Brunner Verlag AG
Stauffacherstrasse 5, Postfach, CH-8036 Zürich
Telefon (01) 242 73 30

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Trends auf derACHEMA 82, Teil I



P. Jakober
Ingenieurschule, CH-3400 Burgdorf

DieACHEMA 82 ist Geschichte. Die Frage hängt in der Luft: was ist neu, wohin geht die Entwicklung in der Chemie? Standortbestimmungen werden vorgenommen, Bilanzen gezogen, dies auf der Aussteller- wie auf der Besucherseite. Wer als Besucher an dieACHEMA kam, mit dem Ziel, den Stand der chemischen Technik zu ergründen, wird sich zunächst — auch wenn er schon oft an einerACHEMA weilte — von der ständig grösser werdenden Ausstellung entmutigt fühlen. Die Versuchung wird nahe liegen, möglichst rasch durch die Hallen zu eilen, um nur ja möglichst alles oder mindestens viel gesehen zu haben. Dann allerdings wird ihn das Gefühl des «Déjà vu» ständig begleiten: war nicht schon an der letztenACHEMA dieselbe Firma mit demselben Apparat an demselben Stand? Ist überhaupt etwas Neues zu sehen und wo ist dieses Neue? Wenn man sich dann allerdings die Mühe nimmt — dies trotz der traditionellen Hitze (oder vielleicht auch wegen der winkenden Drinks!) an diesem oder jenem besonders attraktiv aufgemachten Stand Halt zu machen, um das Gespräch mit den Vertretern einer Firma aufzunehmen, dann, ja dann merkt man in den meisten Fällen, dass man tatsächlich an derACHEMA 82 und nicht an einer früheren weilte! Weil es nun nicht möglich ist, an allen Ständen länger zu bleiben, wird eine Berichterstattung immer subjektiv bleiben müssen. Im Folgenden sei trotzdem versucht, einige allgemeine Trends, die der Schreibende in der mechanischen Verfahrenstechnik und der thermischen Verfahrenstechnik zu sehen glaubt, an ausgewählten Beispielen darzulegen.

Weit stärker als noch an derACHEMA 79 sind bei Apparaten und Maschinen die fol-

genden Gesichtspunkte in den Vordergrund getreten:

1. Senkung des Energieverbrauchs
2. Umwelttechnische Aspekte, wie z.B. weniger Lärm- oder Schadstoffemissionen
3. Sicherheit für die Bedienungsleute
4. Benutzungsfreundlichkeit (z.B. Bedienung, Unterhalt)

Mechanische Verfahrenstechnik

Auf dem Gebiet der Stoffzerkleinerung können alle 4 der aufgezählten Gesichtspunkte sehr schön beobachtet werden. Einige Beispiele: Rührwerkskugelmöhlen, z.B. an den Ständen der Firmen *Drais* und *Netzsch* gezeigt, wurden weiter entwickelt: total geschlossener Mahlraum, der z.T. auch nicht mehr geöffnet werden muss, um neue Mahlkugeln nachzufüllen (Abb. 1). Schneidemöhlen, die einen integrierten Schallschutz aufweisen, sodass sie direkt in der Produktionsstätte aufgestellt werden können. Dabei

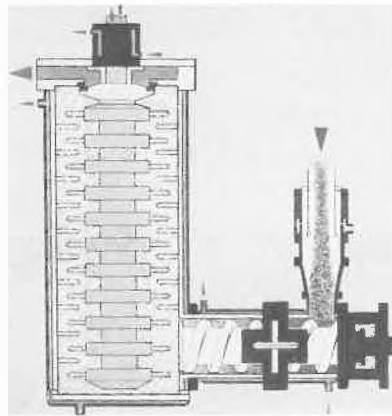


Abb. 1: Querschnitt durch eine kontinuierlich arbeitende Perl-Mill-Anlage mit angeflanschter, separat angetriebener Schnecken-zuführung für Feststoffe

Leserdienst 19

bleibt die Wartungsfreundlichkeit voll erhalten: mit wenigen Handgriffen kann die Maschine ohne Zuhilfenahme von Werkzeugen geöffnet werden. Die Mahlorgene selbst sind erst nach völligem Stillstand des Motors zugänglich. Druckstossfeste Ausführungen sind bei fast allen Mühltentypen erhältlich. Der Sicherheit dienen ebenfalls vermehrt anzutreffende Stickstoff-Inertisierungs-Anlagen. Luftstrahlmöhlen, z.B. die von der Firma *Netzsch* gezeigte Gegenstrom-Prallmühle — aber auch entsprechende japanische Konstruktionen — reduzieren den

Energieverbrauch um einen Drittel gegenüber älteren Ausführungen. Dabei ist vor allem auch die aufgrund ihres Mahlprinzips besonders niedere Verschleiss- und Geräuscharmut hinzuweisen. Energieeinsparungen können bei Stiftmöhlen dadurch erzielt werden, dass der Abstand zwischen Rotor und Stator verringert wird.

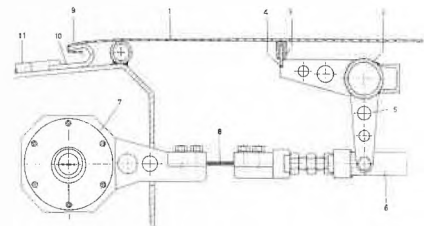


Abb. 2: Direkterregung des Siebgewebes an einer Hochleistungs-Siebmaschine Bauart WAN von *Rheum*; 7 ist der im Text erwähnte Exzenterblock, 1 = Siebgewebe

Leserdienst 20

Eine von der Firma *Rheum* gezeigte neue Hochleistungs-Siebmaschine (Abb. 2) zeichnet sich dadurch aus, dass das Sieb nur noch von einer einzigen Stelle her in Schwingung versetzt wird. Dabei ist die Einstellung und die Anpassung der Schwingweite an die Erfordernisse der jeweiligen Absiebung leicht zu bewerkstelligen: eine am Umfang der Schwingscheibe angebrachte Skala lässt die Exzentrizität der zwei am Antriebs-Exzenter gegeneinander verdrehbaren Exzenterablen exakt ablesen und einstellen, dadurch verändert sich die Schwingweite im Bereich von 0 bis 1,5 mm.

Bei den *Filtrationseinrichtungen* jeder Art werden neue Möglichkeiten gezeigt, um den

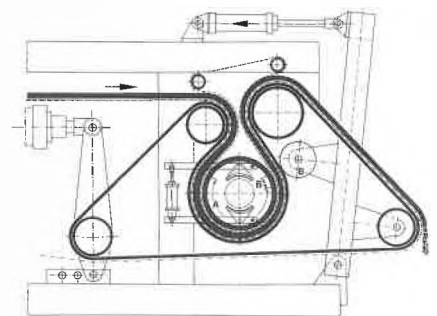


Abb. 3: Pressbandvorrichtung an einem *Pannevis-Filter*; Zone A mit kontinuierlich ansteigendem Druck (vgl. Abb. 5), Zone B mit dem hohen Liniendruck

Leserdienst 21

Restfeuchtegehalt zu senken. So z.B. zeigte die Firma *Pannevis* bei ihrem Vakuumband-trockner eine Pressvorrichtung, die es erlaubt, durch kontinuierlich ansteigenden Druck einerseits, durch kurzzeitigen hohen Liniendruck andererseits, ergänzt durch eine zusätzliche Scherung des Filterkuchens die Restfeuchte um 15 bis 30% zu senken (Abb. 3 und 4). Dies ist natürlich von grossem Vor-

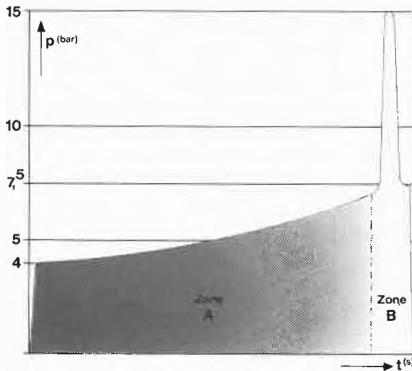


Abb. 4: Druckverlauf (produktabhängig) während der Verweilzeit des Kuchens in den Zonen A und B (vgl. Abb. 4)

Leserdienst 22

teil, ist doch eine nachfolgende thermische Entfeuchtung weniger teuer, weil weniger energieintensiv als bei niedrigeren Entfeuchtungsgraden. Es besteht die Möglichkeit, die ganze Anlage in geschlossener Ausführung zu erhalten, sodass auch nichtwässrige Lösungsmittel verarbeitet werden können. Dasselbe Prinzip zur Herabsetzung der Restfeuchte von Filterkuchen wird auch bei Trommelsaugzellenfiltern verwendet. So zeigte z.B. *Krauss-Maffei* einen jetzt als Trommelpressfilter bezeichneten Apparat mit 0,72 m² Filterfläche, der als Versuchs- und Pilotfilter gebaut war, bei dem durch Aufbringen eines Liniendruckes von 200 N/cm die Entfeuchtung eine Verbesserung von meist einiges über 10% erreicht. Eine grössere Ausführung eines Trommelpressfilters zeigt die Abb. 5.

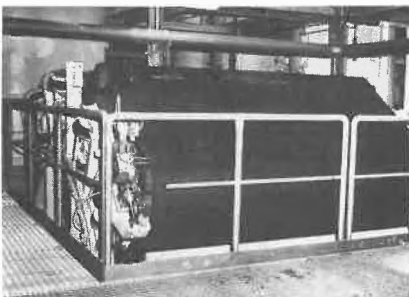


Abb. 5: Trommelpressfilter *Krauss-Maffei*, 35 m² Filterfläche

Leserdienst 23

Das Prinzip der Herabsetzung des Restfeuchtegehaltes durch Aufbringen hoher Liniendrucke wird in der Bandfilterpresse von

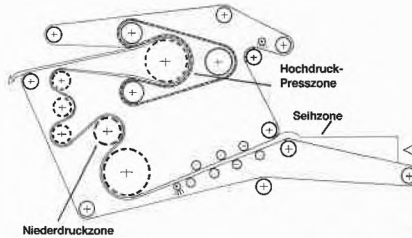


Abb. 6: Arbeitsweise einer Bandfilterpresse Ecobelt (*Hoesch*)

Leserdienst 24

Hoesch in Perfektion gezeigt: durch drei verschiedene Zonen (siehe Abb. 6) kann der Druck sukzessive erhöht werden. Das Resultat ist z.B. ein Klärschlamm, der die Presse als zusammenhängendes Vlies mit sehr hohem Trockengehalt verlässt.

Auf dem Gebiet der *Filterpressen* ist der Automationsgrad und die Sicherheit weiter gestiegen. So z.B. werden beim System 44 der Firma *Hoesch* die Platten mit Hilfe von zwei zwangsweise parallel geführten, reversierend arbeitenden, formschlüssigen Mitnehmern mit Rückhalteautomatik transportiert. Dadurch ist eine effektive parallele Einzelverschiebung — auch bei treibenden und klebenden Kuchen — und lückenloses Beischieben jeder Filterplatte möglich, ein Schrägstellen der verschobenen Filterpakete wird vermieden. Der hydraulische Antrieb bewirkt eine elastische, schonende Betriebsweise. Lichtvorhänge, Schwenkbleche, Schliessdruckregler, Filterreinigungseinrichtungen, Filtratmengenmesser, automatisch gesteuerte Flüssigkeitsventile gehören zu den möglichen Zusatzausrüstungen. Das Baukastenprinzip ist wie bei vielen anderen Apparaten von Vorteil, wenn nachträglich andere Betriebsbedingungen gewählt werden müssen.

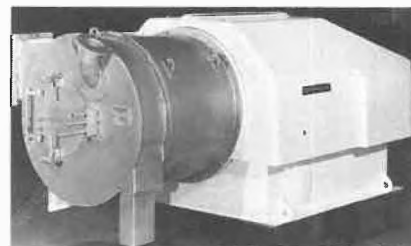


Abb. 7: *Escher-Wyss*-Schubzentrifuge mit Trommeldurchmesser 600 mm, Massenstrom 40'000 kg/h

Leserdienst 25

Auf dem Gebiet der *Zentrifugen* wurden die bewährten Konstruktionen, wie Schub-, Schäl- und Dekantierzentrifugen in noch grösseren Leistungseinheiten gezeigt, ohne dass dabei aber die äusseren Abmessungen entsprechend gestiegen wären. So liefert z.B. die von *Escher-Wyss* gezeigte Schubzentrifuge bei einem Trommeldurchmesser von 600 mm und einer Apparatemasse von 3500 kg pro Stunde 40'000 kg Produkt (Abb. 7), die Schälzentrifuge HZ 100 von *Krauss-Maffei*

hat bei 4100 kg Masse eine Filterfläche von 2 m² (Abb. 8).

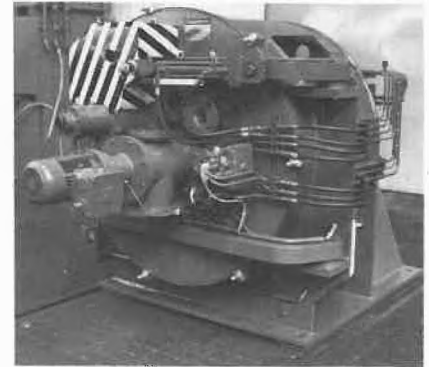
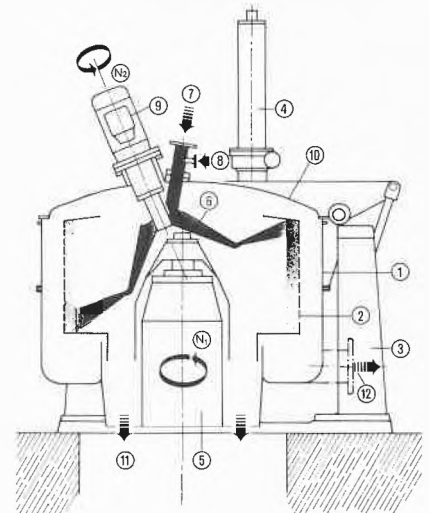


Abb. 8: Schälzentrifuge *Krauss-Maffei*, 2 m² Filterfläche, Trommeldurchmesser 1000 mm, Zentrifugen-Kennzahl C = 1430

Leserdienst 26

Zum Vergleich: eine Schubzentrifuge von *Escher-Wyss* mit dem Baujahr 1931 wies bei einem Trommeldurchmesser von 1450 mm und einer Maschinenmasse von 18'000 kg einen Ausstoss von 5000 kg Kochsalz pro Stunde auf! Eine neue Art der Beschickung von Filterzentrifugen mit senkrecht gelagerter Achse zeigte *Ferrum*: Die Suspension wird dabei über einen schräggestellten rotierenden Füllteller eingebracht (vgl. Abb. 9).



- | | |
|-----------------------------------|--------------------------|
| 1. Untenentleerungs-Zentrifuge | 7. Füllstutzen |
| 2. Laufkorb | 8. Waschstutzen |
| 3. Pendelaufhängung | 9. Regelantrieb |
| 4. Schälvorrichtung | 10. Zentrifugendeckel |
| 5. Hauptlagerung | 11. Feststoffaustritt |
| 6. Schräger Füll- und Waschteller | 12. Austritt Mutterlauge |

Abb. 9: Füll- und Waschteller *FERRUM* Leserdienst 27

Das Resultat ist eine optimale Verteilung aller Suspensionsarten ohne schwingende Unwucht, eine extrem langsame Füllung von schlecht filtrierenden Produkten ist möglich, die beschleunigte Suspension erzeugt kein Unwucht, das Waschrohr mit Sprühdüsen

fällt weg und im Produktabwurf finden sich keine Flüssigkeitsspritzer.

Eine interessante neuartige Schälautomatik war auf dem Stand von *Titus* zu sehen: eine Steuerung erteilt einem Schälrohr die Befehle für die Bewegung des am Schälrohr integrierten Schälmessers. Dabei sind sowohl radiale wie auch axiale Bewegungen während des Schälprozesses vorgesehen. Eine sehr schonende Produktentnahme ist dadurch gewährleistet. Die statischen Mischer von *Sulzer* waren in neuen Varianten zu sehen: diese äusserst sinnreichen Einrichtungen können in allen möglichen Grössenordnungen für verschiedenste Zwecke eingesetzt werden: nicht nur das Mischen von zwei Flüssigkeitsströmen von stark unterschiedlichen Viskositäten, auch das Emulgieren von zwei nicht-mischbaren Flüssigkeiten oder das Kontaktieren von Gas mit einer Flüssigkeit (z.B. bei der Abluftreinigung oder bei Reaktionen) ist mit *Sulzer*-Elementen möglich. In Wärmeübertragern eingebaut verbessert ein statisches Mischelement den Wärmeübertragungskoeffizienten bis zum Faktor 6 (Abb. 10). Ausserdem werden dadurch gefürchtete «Hot spots» vermieden. *Ekato* zeigte auf ihrem Stand in fesselnder Art die Wirksamkeit

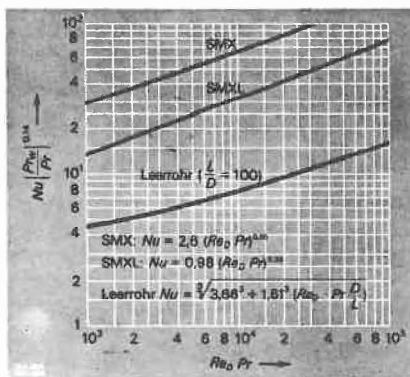


Abb. 10: Nusselt-Reynolds-Prandtl-Zahlen-Diagramm für die Mischertypen SMX und SMXL und für das leere Rohr (*Sulzer*)

Leserdienst 33

ihrer Inter-MIG-(Interferenz-Mehrfach-Impuls-Gegenstrom) Rührer: die Temperaturhomogenität eines derart gerührten und von aussen beheizten Wasserbeckens wurde mit einer temperatursensiblen Flüssigkristallfolie demonstriert und die hervorragende Dispergierleistung mit Hilfe von Kunststoffgranulen in einer viskoelastischen Flüssigkeit: während der Inter-MIG-Rührer hier eine homogene Suspension erreichte, erzielte ein zum Vergleich eingesetzter Propellerrührer einen «Saturn-Ring» der Kunststoffteilchen.

Thermische Verfahrenstechnik

Grundsätzlich neue Verfahren wurden keine gezeigt. In praktisch allen Gebieten aber sind Verbesserungen in Bezug auf Wirkungsgrad und Energieverbrauch festzustellen. Dies

wird erreicht durch Verbesserungen auf dem Gebiet der Fluidodynamik in den Apparaten und durch breiten Einsatz von Mess-, Regel- und Steuertechnik. Kleinere Abmessungen von Apparaten sind oft möglich bei gleichbleibender oder gar gesteigerter Leistung. Obwohl die Zahl von Füllkörpertypen und Einbauten für Kolonnen schon ausserordentlich gross ist, wurden neue Typen gezeigt, so z.B. von den Vereinigten Füllkörper-Fabriken die als Hacketten bezeichneten Körper nach Abb. 11. Diese zeichnen sich

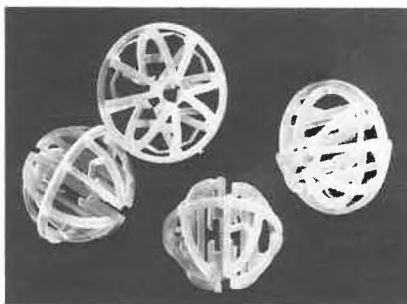


Abb. 11: Hacketten-Füllkörper *Vereinigte Füllkörper-Fabriken*

Leserdienst 34

insbesondere durch die Eigenschaft aus, dass sie keine Vorzugslage aufweisen. Besonders günstig sind die Hacketten für die Staubabsonderung, sind die Körper doch infolge ihrer offenen Konstruktion mit richtungsunabhängigen Strömungsquerschnitten und den gleichmässig mit Tröpfchen benetzten Gitterstäben besonders für diese Aufgabe geeignet. Sie weisen weiter keine Randgängigkeit bei sehr guter Benetzbarkeit und geringem Druckabfall auf.

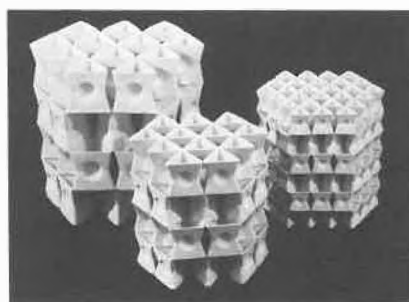


Abb. 12: Impuls-Packung *Rauschert*

Leserdienst 35

Verbesserungen erfuhren die 1979 erstmals gezeigten Impuls-Packungen von *Rauschert* (Abb. 12). Die *Sulzer*-Gewebe packungen bekommen Konkurrenz: so bietet *Montz* zwei Ausführungen von Packungen an: den Typ A2 und den Typ B1. Der erstere ist eine Gewebepackung für Fein-Vakuumkolonnen, der ähnlich gute Eigenschaften aufweisen soll wie die *Sulzer*-Packung vom Typ BX. Über die Preise war am Stand nichts zu erfahren. Der *Montz*-Typ B1 besteht im Gegensatz zum Typ A2 aus geprägtem Blech

und ist für Rektifikationen im Überdruck-, Normal- und Vakuumbereich, sowie für Absorptionen geeignet. *Kühni* zeigte ihren Rombopak, eine Packung, die sich durch ausgeprägten Selbstverteilungseffekt und hohe spezifische Oberfläche bei ausgezeichneten Trenneigenschaften und extrem niedrigem Druckverlust dank der strömungsgünstigen Form (2 mbar/m bei Normalbelastung). Zugleich liegen die Flutgrenzen erst bei Luftgeschwindigkeiten von über 3 m/s, was sehr hohe Belastungen zulässt. Die Anwendungen des Rombopak liegen in der Vakuumrektifikation und Absorption. Auf dem Stand von *Stahl* wurde am funktionierenden Modell sehr augenscheinlich gezeigt, wie sich die neuen Varioflex-Ventile in Kolonnenböden verhalten: innerhalb eines Belastungsbereichs von 1:8 sind sie bei Rektifikationen belastbar, ohne dass dabei der Bodenwirkungsgrad absinken würde. Innerhalb dieses Bereichs steigt auch der Druckverlust nur um ca. 30% an. Diese günstigen Eigenschaften werden erreicht durch einen mit einem zentralen Loch versehenen inneren Ventilteller, der in einem Gehäuse frei beweglich ist (vgl. Abb. 13). Die grösste Kolonne, die z.Z. mit diesen Varioflex-Ventilen versehen ist, hat einen Druckmesser von 2,5 m bei 80 m Kolonnenhöhe und weist 130 Einzelbänden auf. Die Kolonne steht bei der *BASF*.

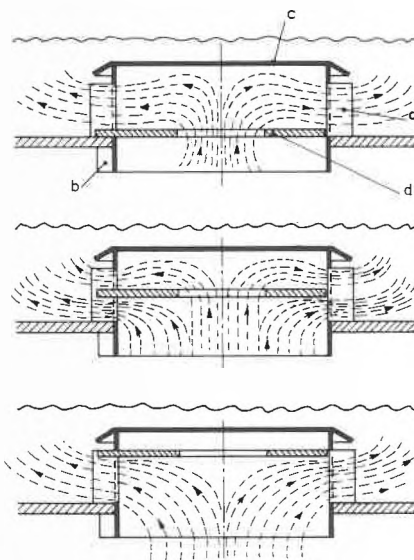


Abb. 13: Arbeitsweise des Varioflex-Ventils VV 12/1 von *Stahl*

Leserdienst 36

Fortsetzung, Teil II:

- Trockner
 - Extraktoren
 - Kristallisation
- folgt im Novemberheft

Laboratoriumstechnik

Mehrkomponentenanalyse mit dem Beckman-Spektralphotometer DU-8B

Beckman stellt ein Mehrkomponentenanalysemodul CompusetTM für sein rechnendes UV/sichtbar-Spektralphotometer, Modell DU®-8B, vor. Dieses Einschubmodul ermöglicht es dem DU-8B, bis zu zehn Komponenten einer Probe simultan quantitativ zu bestimmen.



Bis zu 20 Standards können zur Eichung verwendet werden. Die Analyseergebnisse können in Konzentrationseinheiten ausgedruckt werden und auch statistische Daten wie z.B. den Mittelwert und die Standardabweichung von Replikatproben enthalten. Durch das neue Einschubmodul werden die Geräteeinstellung, die Datenberechnung und der Ausdruck der Endergebnisse voll automatisiert.

Leserdienst 37

Die 1-Tasten-Analysenwaagen

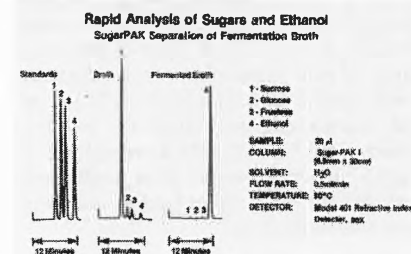
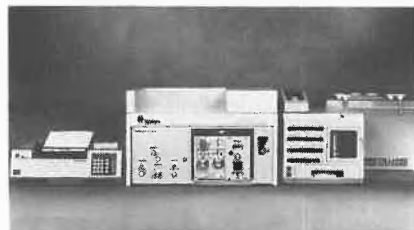
Die Form und Funktion der Analysenwaage von Grund auf neu überdacht, haben die Mettler Waagenentwickler, welche für die neue Modellreihe Mettler AE verantwortlich zeichnen. Zudem: Leistung und Preisansatz sollen den Umstieg vom mechanischen Wägen ins Elektronikzeitalter ganz wesentlich erleichtern. Es sind zwei sehr kompakt gebaute Analysenwaagen entstanden, die erstmals die Wägezelle nicht unter, sondern hinter dem Wägeraum angeordnet haben. Dadurch konnte die Waagschale extrem tief gesetzt werden, und der Benutzer stützt seine Hand für ein ruhiges Einwiegen auf der Tischplatte ab. Der Mettler DeltaDisplay® bringt die Anzeigefolge automatisch mit dem Dosiertempo in Einklang. Der Wägeraum ist problemlos sauber zu halten, von drei Seiten zugänglich und weist 215 mm freie Höhe über der Waagschale auf.

Die seit Jahren für das Austarieren von Gefässen bewährte Mettler 1-Tasten-Automatik übernimmt neu zusätzliche Funktionen: Wer beim Modell Mettler AE163 betont lange auf die Taste drückt, wechselt automatisch das Instrument vom Makrobereich (0...162 g auf 0,1 mg) in den Semimikrobereich (0...31 g auf 0,01 mg). Selbst das Einstellen von Integrationszeit und Stillstandskolonne oder das

üblicherweise etwas heikle Kalibrieren geschieht nun mittels langem und kurzem Tastendruck. Die AE160 besitzt ausschliesslich eine 0,1-mg-Anzeige (Bereich 0...162 g), aber die gleichen per Tastendruck aktivierbaren Einstellmöglichkeiten. Ein Farbprospekt informiert ausführlich. **Leserdienst 38**

HPLC-System für die Zuckermanalyse

Der neue Zuckeranalysator ist optimiert für die schnelle und wirtschaftliche Analyse von Mais-, Rohr- und Rübenzucker. Das System trennt verschiedene Zuckerkomponenten



voineinander und vom Matrixmaterial innerhalb von Minuten. Es ist ebenfalls sehr gut geeignet für die Analyse von Fermentationslösungen, das sich neben Zuckern auch Zuckeralkohole, Glycerin und Aethanol bestimmen lassen. **Leserdienst 39**

Rührmotor R 270

Eine geometrisch einfache Form ist äusseres Kennzeichen eines robusten und leistungsstarken Schnellläufer-Antriebes. Ein robuster Universalmotor mit einer Leistungsaufnahme von 260 W und einer Abgabe von 180 W sowie eine Getriebeuntersetzung von 5:1 verleiht dem Rührer ein hohes Antriebsmoment. Das Gerät ist für Dauerbetrieb geeignet. Eine Überstromsicherung und thermische Absicherung schützen den Motor vor Überlastung.

Das Spezialgetriebe hat die besondere Eigenschaft eines über Stirnräder angetriebenen, umlaufenden Hohlrades, welches mit der Antriebswelle verbunden ist. Die Stirnräder sowie die Antriebswelle sind in Nadellager gelagert und verleihen deshalb — durch um-

fangreiche Versuche bestätigt — dem Antrieb eine hohe Lebensdauer. Eine besondere Korrektur der Zahnräder, sowie eine ausgefeilte Belüftung, gewährleisten einen ruhigen Lauf sowie eine gute Kühlung. In Verbindung mit einem Thyristorregler kann die Drehzahl stufenlos von 30 min⁻¹ bis 3600 min⁻¹ eingestellt werden. Das Backenfutter hat einen Spannungsbereich bis max. 10 mm. Durch die Verwendung eines Schutzkorbes ist selbst bei max. Drehzahl ein gefahrloses Arbeiten möglich. Handbetrieb sowie ein Befestigen an einem Stativ, gewährleisten einen unversellen Einsatz. Es findet Anwendung zum Mischen, Suspendieren, Lösen, schnelles Verteilen von Stammlösungen usw., ebenfalls für schnell durchzuführende Rühraufgaben als Handgerät zum Aufrühren von Salzen und Sedimenten in Flaschen, Tonnen und Fässern. **Leserdienst 40**

Beseitigung von Chlor oder Hypochlorit mit Wasserstoffperoxid aus Abwässern der Chloralkali-Elektrolyse

Bei der Chloralkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren fallen Abwässer an, deren Quecksilber-Restgehalt mit Hilfe von Ionenaustauschern entfernt werden kann. Eine Adsorption am Austauscher ist aber nur möglich, wenn das Quecksilber zuvor in die ionogene Form überführt worden ist. Dazu verwendet man Chlor oder Hypochlorit als Oxidationsmittel. Um eine Zerstörung des Ionenaustauschers zu vermeiden, muss ein Überschuss dieser Oxidationsmittel wieder entfernt werden. Hierfür bietet die Degussa AG ein Verfahren an, das mit Wasserstoffperoxid arbeitet und eine Umwandlung des Chlors und des Hypochlorits in Chlorid-Ionen und Sauerstoff bewirkt. Die Zugabe des Wasserstoffperoxids wird dabei über das Redoxpotential gesteuert. Dosierung und Regelung erfordern keinen hohen Investitionsaufwand. **Leserdienst 41**

Wirtschaftliche Säure-Reinigung und -Konzentrierung

Speziell für die Aufarbeitung von Abfallsäuren hat Schott, Mainz, eigenes Verfahrens-Know-how erarbeitet und umfassende Konzepte zur Reinigung und Konzentrierung entwickelt. Schott plant und errichtet Anlagen für das Recycling von Nitrier- und Abfallsäuren, zur Reinigung und Konzentrierung von verunreinigten Salzsäuren, zur Produktion hochkonzentrierter Salpetersäure (98-99%) und zur Reinigung und Konzentrierung von organisch verunreinigten Abfall-Schwefelsäuren. Der Schott-Anlagenbau umfasst alle erforderlichen Leistungen zur Planung und Ausführung kompletter Anla-

gen: Von der Beratung über Vorversuche im eigenen Technikum bis hin zu Detail-Engineering, Montage und Inbetriebnahme. Der Leistungsumfang schliesst auch die MSR-Technik, die Energieinstallation und das Gebäude ein. **Leserdienst 48**

Chemie-Wirtschaft

Beeinträchtigung der Gewässer durch Pentachlorphenol (PCP)

Der zunehmende Verbrauch von synthetischen, biologisch schwer abbaubaren Stoffen hat in den letzten Jahren zu einer nicht mehr vernachlässigbaren Belastung der Gewässer mit solchen Verbindungen geführt. Nachteilig wirken sich für die Gewässer vor allem biologisch aktive Stoffe, wie Pestizide, aus. Zu diesen gehört beispielsweise das Pentachlorphenol, kurz PCP genannt. PCP wird vorwiegend als Holzschutzmittel und als Verrottungsschutz für witterungsbeständige Textilien, wie Zelte, Blachen und Schläuche sowie als Desinfektionsmittel verwendet. Der Verbrauch beläuft sich in der Schweiz auf rund 20-30 Tonnen pro Jahr. In den Gewässern findet sich PCP in Konzentrationen von etwa 0,1 bis 0,2 Millionstel-Gramm pro Liter.

Eine vom Bundesamt für Umweltschutz eingesetzte ad hoc Gruppe hat die vielschichtigen Probleme der Verwendung von PCP und der Wirkung dieser Verbindung auf die Gewässer studiert. Sie ist zum Schluss gekommen, dass die Belastung der Gewässer durch Massnahmen bei der Verarbeitung von PCP reduziert werden kann. Im Interesse einer Verringerung der Gewässerbelastung wird ein schrittweiser Ersatz von PCP durch andere, unbedenklichere Stoffe in allen Anwendungsbereichen empfohlen.

In erster Linie gilt es, PCP-haltige Bäder, die für die Behandlung der Textilien verwendet werden, nach Gebrauch nicht in die Kanalisation abzuleiten, sondern für neue Bäder zu verwenden. Gänzlich ersetzt werden soll PCP in Produkten, wie beispielsweise Desinfektionsmitteln, die nach Art ihrer Verwendung direkt ins Abwasser gelangen.

In Mitteilung Nr. 21 des Bundesamtes für Umweltschutz wird das Verhalten von PCP in Gewässern beschrieben und werden Empfehlungen zur Verringerung der Abwasserbelastung in den einzelnen Branchen abgegeben. **BUS**

Von der politischen Aufgabe eines industriellen Spitzenverbandes

An der 100-Jahrfeier der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI), die am 10. Juni in Basel stattfand, hielt deren Präsident, Dr. A. Hartmann, eine

Rede, in welcher er die politischen Aufgaben eines industriellen Spitzenverbandes umriss. Dabei ging er besonders auf die Zielsetzung und Bedeutung des Chemie-Dachverbandes ein. Am statutarisch festgelegten Verbandszweck, die Interessen der Schweizer Chemie zu fördern und zu wahren, habe sich bis heute nichts geändert, stellte Hartmann fest. Geändert hätten sich im Laufe der vergangenen 100 Jahre jedoch die Umwelt und damit die Aufgaben, die ein Verband wie die SGCI zu bewältigen habe. Zu Beginn seines Bestehens sah der Chemieverband seine Bestimmung in erster Linie darin, die an den Hochschulen erarbeiteten neuen Erkenntnisse zu vermitteln und in die Praxis umzusetzen. Daneben stand die Mitwirkung an der Ausarbeitung der schweizerischen Zollgesetzgebung im Vordergrund. Während der beiden Weltkriege übernahm die SGCI die Bewirtschaftung der von der chemischen Industrie benötigten Rohstoffe und Zwischenprodukte. In den Jahren nach dem letzten Weltkrieg, führte Hartmann weiter aus, habe die SGCI aktiv beim Abschluss von Handelsverträgen mitgewirkt. Damals habe es gegolten, unserer stark exportorientierten Industrie Auslandsmärkte zu sichern. In den beiden letzten Jahrzehnten sei der Mitwirkung bei der politischen Willensbildung immer mehr Bedeutung zugekommen, was jedoch nicht ohne Kritik geblieben sei.

In der Schweiz gebe es heute über 1'000 Berufs- und Wirtschaftsverbände, die alle nicht zuletzt auch politische Ziele verfolgten, betonte Hartmann. Den Wirtschaftsverbänden werde häufig vorgeworfen, sie setzten Behörden und Parlament unter Druck und würden die öffentliche Meinung über die Massenmedien übermässig beeinflussen. Der dritte Vorwurf gehe dahin, dass die Mitwirkung der Verbände an der staatlichen Willensbildung gegen die bürgerlich-demokratische Ordnung verstosse.

Die Schweiz sei, erklärte Hartmann, praktisch die einzige westliche Demokratie, die eine derart weitgehende und verfassungsmässig verankerte Mitwirkung von wirtschaftlichen Organisationen beim Gesetzgebungsprozess (Vernehmlassung) vorsehe. Nach Ansicht des SGCI-Präsidenten sprechen aber auch wichtige materielle Gründe für den Beizug der Wirtschaftsverbände zur Gesetzgebung. Mit der Industrialisierung und den damit verbundenen gesellschaftlichen Folgen (Hebung des Wohlstandes, soziale Sicherheit) habe die Wirtschaft ein ungleich grösseres Gewicht erhalten. Da sich grosse Teile der Gesetzgebung an die Unternehmen wenden, könne man sich sogar fragen, ob diesen nicht eigentliche Mitwirkungsrechte eingeräumt werden sollten.

Das wirtschaftliche, sozialpolitische und technische Fachwissen, das sich vor allem in den Unternehmen und ihren Verbänden befände, legte der Referent dar, werde über verschiedene Kommissionen dem Gesetzgeber für seine Arbeit zur Verfügung gestellt. Dieses Milizsystem habe sich über Jahrzehnte bewährt und komme nicht nur einer Un-

terstützung, sondern auch einer Entlastung des Staates gleich. Verträge zwischen Verbänden oder Konventionen für Verbandsmitglieder stellen zweckmässige Lösungen dar, die zudem flexibler als staatliche Verordnungen sind. Wer also diese Mitwirkung der Verbände ablehne, rufe unweigerlich nach einer verstärkten staatlichen Intervention. Damit würde aber, unterstrich Hartmann, der unternehmerische Freiraum noch weiter eingeengt.

Stellung und Gewicht der Wirtschaftsverbände seien unterschiedlich, führte Hartmann weiter aus. Die politische Ausrichtung der Spitzenverbände sei längerfristig und grundsätzlicher orientiert als diejenige kleinerer Verbände. Die Aufgaben der Spitzenverbände seien mehr ordnungspolitischer Natur, wobei darauf geachtet werden, dass die gesetzlichen Rahmenbedingungen auch den marktwirtschaftlichen Gesichtspunkten Rechnung tragen. In den Stellungnahmen werde aber auch auf die Harmonisierung mit den ausländischen Gesetzgebungen gedrängt und vor der Gefahr gewarnt, zu sehr auf Einzelfälle zugeschnittene Vorschriften zu erlassen. Daraus resultiere nämlich nicht zuletzt die Gesetzes- und Verordnungsflut; weniger und dafür grundsätzlichere Regelungen wären jedoch besser und rationeller.

Nur wenn ein Spitzenverband im Einzelfall seine ordnungspolitischen Aufgaben selbst dann mit Konsequenz erfülle, wenn diese Haltung für seine Mitglieder mit Nachteilen verbunden sei, könne er glaubwürdig wirken. Hartmann räumte jedoch ein, dass kleinere Interessenvereinigungen manchmal eine andere Stellung beziehen könnten. Solcher divergierenden Kräfte würden sich jedoch in der Politik oft in zweckmässigen Kompromissen ausgleichen.

Den Spitzenverbänden komme bei der freiheitlichen Gestaltung der wirtschaftlichen Rahmenbedingungen eine wichtige Aufgabe zu. Diese ordnungspolitische Haltung mit Überzeugung zu vertreten, fasste Hartmann abschliessend zusammen, werde wohl in den kommenden Jahren eine der wichtigsten Aufgaben der SGCI sein. **I.C.**

Die europäische Chemie restrukturieren

Im Rahmen der Pressekonferenz, die der CEFIC (Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique) im Anschluss an seine Generalversammlung (10.6.1982 in Basel) durchgeführt hat, hielt Jacques Solvay, zurücktretender CEFIC-Präsident, ein Referat, das sich mit der Restrukturierung der chemischen Industrie in Europa auseinandersetzte.

«Seit ihren Anfängen hat die chemische Industrie einen wesentlichen Beitrag zum europäischen Wohlstand geleistet. Heute zählt dieser Industriezweig 2'200'000 direkt Beschäftigte, während $\pm 8'00'000$ andere Arbeitnehmer von der Chemiebranche abhängig sind. Zwischen 1977 und 1980 haben sich diese Zahlen kaum verändert. Mit einem

Umsatz von mehr als 215 Mrd. US | und einem Aussenhandelsüberschuss von ungefähr 21,5 Mrd. US |, leistet unsere Industrie einen wesentlichen Beitrag zur Arbeitsplatzbeschaffung und zum wirtschaftlichen Wohlstand. Zur Zeit liegen unsere Wachstumsraten sogar über denjenigen anderer Industriezweige. Zudem wurden die Investitionen und die Anstrengungen auf dem Gebiet der Forschung, die beide ihrerseits wieder Arbeitsplätze schaffen, trotz der Krise fortgesetzt.

Wir möchten, dass dies so weiter geht. Das Jahr 1981 war kein gutes Jahr, und obschon das Jahr 1982 etwas besser auszufallen scheint, erwarten wir nur mittelmässige Resultate.

Kein integrierter Markt

Eine unserer Hauptsorgen ist die fehlende Integration des europäischen Marktes, speziell auf dem Gebiet des Steuerwesens, der Sicherheitsbestimmungen, des Umweltschutzes und des Gesundheitswesens. Dadurch wird die Lage für einen Industriezweig wie den unseren noch schwieriger als diejenige unserer Partner, wie z.B. die USA und Japan. Trotz unserer guten Absichten und unserer grossen Anstrengungen sehen wir uns immer noch einer Situation gegenüber, wo die nationalistische und manchmal protektionistische Haltung der Mitgliederstaaten gegenüber dem europäischen Denken überwiegt. Diese kurzfristige Politik ist das Resultat verschiedener Arten von Druck innerhalb der Mitgliedstaaten und hindert die Industrie daran, von dem profitieren zu können, was weltweit der grösste und stärkste Markt sein könnte. Noch schlimmer ist, dass die gegenwärtige Situation Wettbewerbsverzerrungen innerhalb der EG und gegenüber unseren Konkurrenten ausserhalb der Gemeinschaft verursacht — anstatt diese zu verringern. Effizient arbeitende und rentable Firmen sehen ihre Bemühungen nämlich untergraben, wenn kranke Unternehmen, die ohne diese Hilfe nicht mehr überlebensfähig wären, staatliche Unterstützung erhalten.

Wir sehen sehr gut, welche Auswirkungen diese Situation auf die Beschäftigungslage hat, und genau aus diesem Grund halten wir es für absolut notwendig, dieses Problem auf europäischer Ebene zu betrachten.

Die Wachstumspolitik, die seit 1973 praktiziert worden ist, hat auf nationaler Ebene zu einem Übermass an globalen Kosten geführt, was nicht ohne negative Folgen für die Industrie geblieben ist: dies bewirkte, dass die Gewinne ausblieben und daher keine Investitionen für die Zukunft mehr möglich waren.

Unsere gegenwärtige wirtschaftliche Situation erlaubt keine derart verlustreiche Zeitspanne ohne Investitionen und noch weniger eine länger anhaltende Periode des Kostenüberschusses. Wir sehen uns gegenwärtig mit der harten wirtschaftlichen Wahrheit konfrontiert, dass sich unser Lebensstandard nicht automatisch erhält, sondern dass er verteidigt, ja sogar verdient werden muss. Es

ist aber in dieser Hinsicht ermutigend zu sehen, dass einige Länder diese Situation nicht nur erfasst haben, sondern auch die notwendigen Massnahmen ergriffen haben, um darüber hinwegzukommen.

Wir begrüssen das Mandat vom 30. Mai und den «Genscher-Colombo»-Plan, die beide der europäischen Integration neuen Auftrieb geben. Diese Initiativen waren beide notwendig: die erste, um Ordnung in die Finanzlage der Gemeinschaft zu bringen, die zweite, um der Wiederbelebung der Wirtschaft neue Impulse zu liefern, aber leider mit wenig Erfolg.

Die Wettbewerbsfähigkeit verbessern

Die chemische Industrie, die mehr international orientiert ist als die meisten anderen Industriezweige, heisst eine solche Entwicklung speziell willkommen. Wir müssen uns auf eine schwierige Übergangsphase gefasst machen; wenn wir aber unsere Konkurrenzfähigkeit gegenüber den USA behaupten möchten, die über einen sehr grossen Markt verfügen, nur eine Währung, ein einheitliches Rechts- und Umweltschutzsystem haben, wo nur eine Sprache gesprochen wird sowie bedeutende Ressourcen und ein grosses Produktionsvolumen vorhanden sind, dann müssen wir schnell handeln. In den vergangenen Jahren haben die Vereinigten Staaten hinsichtlich der Exporte grosse Anstrengungen unternommen und werden diese weiter intensivieren. Das bedeutet aber nichts anderes, als dass wir für unsere eigenen Exporte einen neuen und starken Konkurrenten haben.

Wir müssen uns aber nicht nur gegenüber den USA behaupten können. Da der Lebensstandard in den Vereinigten Staaten mit unserem vergleichbar ist, ist dieses Land in einem gewissen Sinn der Konkurrent, mit welchem wir uns wenigstens auf gleichem Niveau messen können. Wir müssen aber auch den Billigpreisländern, den Entwicklungsländern und bald auch den Erdölstaaten die Stirn bieten. Hier besteht für unsere Beschäftigungssituation eine ernsthafte Bedrohung. Wenn ich sage, dass wir mit den USA auf gleichem Niveau «kämpfen» können, so kann dasselbe von vielen anderen Ländern nicht behauptet werden. Die chemische Industrie ist eine überzeugte Verfechterin des freien Marktes, vorausgesetzt, dass dieser loyal ist. Mit anderen Worten: wir akzeptieren alle Herausforderungen der Konkurrenz, solange gewisse grundlegende Regeln respektiert werden. Ich bin der Ansicht, dass wir das moralische Recht haben, unser System, unseren Lebensstandard sowie unser Beschäftigungspotential gegen eine Verschlechterung, die durch unlautere Preiskonkurrenz bedingt ist, zu schützen. Die Konkurrenz der Billigpreisländer wird Europa auf jeden Fall dazu zwingen, sich im sozialen Bereich sowie auf dem Gebiet des Umweltschutzes Bestimmungen zu auferlegen; sonst wird es sich unweigerlich wieder dem Protektionismus hingeben, was eine Verschlechterung des Lebensstandards mit sich bringen würde.

Überkapazitäten

Aus Studien, die der CEFIC durchgeführt hat, geht hervor, dass die bei einer grossen Zahl von Grundchemikalien vorhandenen Kapazitäten genügen werden, um die Nachfrage bis mindestens 1990 zu decken.

Die Kunststoffindustrie verzeichnet Überkapazitäten in der Grössenordnung von 40%, die auf die schwache Nachfrage seit den Erdölkrisen von 1973 und 1979 sowie auf die allgemeine Rezession zurückzuführen sind. Der im Jahre 1979 verzeichnete Umsatz wird nicht vor 1985 wieder erreicht werden können. Nach wie vor besteht ein bedeutender Preisdruck und die meisten Produzenten müssen beträchtliche Verluste hinnehmen.

Wir müssen zugeben, dass die momentanen Überkapazitäten zum Teil auf Fehlentscheidungen der Vergangenheit zurückzuführen sind, die sich auf den Willen, auf nationaler Ebene Investitionen tätigen zu wollen — wobei das restliche Europa als potentieller Exportmarkt angesehen wurde —, abstützten. Ebenso klar ist, dass unser Hauptkonkurrent — die USA — in der Lage war, schneller auf die bestehende wirtschaftliche Situation zu reagieren und seine Tätigkeit effizienter als die europäische Chemie zu reduzieren. Während die Überkapazitäten in den USA 1982 mehr oder weniger absorbiert sein werden, wird dieser Prozess in Europa bis 1984 oder 1985 dauern.

In Amerika ist es offensichtlich einfacher als in Westeuropa, die Produktion dem Verbrauch anzupassen. Die Amerikaner verfügen aber noch über andere Vorteile wie z.B. billigere Rohstoffe, einen enormen Binnenmarkt und eine Wettbewerbssituation, die nicht durch die Existenz verstaatlichter Unternehmen verzerrt wird.

Angesichts der gegenwärtigen Situation bedarf die chemische Industrie in Europa einer strukturellen Reorganisation, um die bestehenden Überkapazitäten abzubauen zu können und imstande zu sein, Produkte mit höherer Wertschöpfung entwickeln zu können. Der wirtschaftliche Wiederaufschwung ist eine grundlegende Voraussetzung dafür, dass diese Branche in Forschung und Entwicklung investieren kann; das Wohlergehen von Millionen von Menschen hängt davon ab. Die Industrie braucht für diese Bemühungen aber auch das Verständnis von Behörden und politischen Instanzen, die ihrerseits das Geschäftsklima beeinflussen können.

Eine Restrukturierung — und mag sie sich als noch so schwierig erweisen — kann nur auf europäischer Ebene stattfinden. Die Rolle, welche die Gemeinschaft in dieser Hinsicht spielt, bleibt ungewiss. Man muss aber unter allen Umständen eine Lösung suchen, die gleichzeitig für die Behörden der Gemeinschaft annehmbar und für die Industrie durchführbar ist. Die zukünftige Konkurrenz- und Leistungsfähigkeit hängen davon ab, dass sich die chemische Industrie zwingt, eine grundlegende Restrukturierung durchzuführen.

Forschung, Wissenschaft

The Bicycle Rearrangement; A Review of an Unusual Photochemical Reaction *

Howard E. Zimmerman

Contribution from the Chemistry Department of the University of Wisconsin, Madison, Wisconsin, 53706 USA

Abstract

The bicycle rearrangement is an intriguing reaction in which a divalent carbon, bearing two substituents and bound to a π -system with two sp^5 orbitals, moves along the molecule as if the two sp^5 orbitals were bicycle wheels and the two groups were "handlebars." The rearrangement may be envisaged as involving conversion of one cyclopropyldicarbinyl moiety into another such system.

The rearrangement occurs in a variety of molecular environments. For example, the mechanism of the well-known 2,5-cyclohexadienone rearrangement involves a bicycle step. Also the Di- π -Methane rearrangement has a bicycle step in its mechanism. Additionally, a variety of vinylcyclopropanes with appropriate substitution undergo bicycle rearrangements. These reactions are stereospecific with the groups on the migrating carbon (i.e. the "handlebars") maintaining their stereochemical integrity.

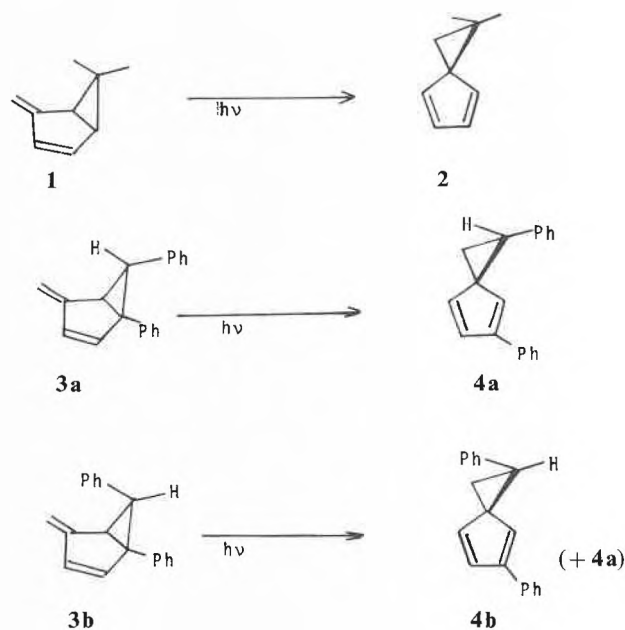
Introduction

It is difficult to delineate the precise beginning of the bicycle rearrangement, since a number of closely related reactions subsequently were recognized as having common mechanistic features. Nevertheless, the story does seem to begin about 1970 when it was reported [1, 2] that the photolysis of 2-methylene-6,6-dimethylbicyclo[3.1.0]-3-hexene (1) led to the isomeric 2,2-dimethylspiro[2.4]-4,6-heptadiene (2). In parallel, irradiation of the stereoisomeric 2-methylene-5,6-diphenylbicyclo[3.1.0]-3-hexenes (3a, b) led to 1,5-diphenylspiro[2.4]-4,6-heptadiene stereoisomers (4). These rearrangements are depicted in equations 1 and 2.

It was found that the rearrangement proceeded only on direct irradiation, that is, without addition of a sensitizer designed to lead to the triplet. Thus the rearrangement was that of the excited singlet.

Furthermore, the reaction was found to be reasonably stereospecific. Thus the *cis* stereoisomer of the bicyclic reactant **3a** afforded the *syn* stereoisomer of spiro product **4a** while the *trans*-bicyclic reactant **3b** led predominantly to the *anti* spiro product **4b**. Note equations 2a and 2b.

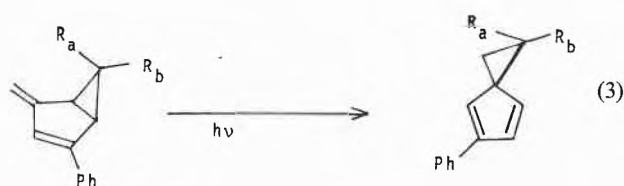
* Received September 1, 1982



In these early studies the rearrangement was termed a "slither process" in order to convey the idea of the bicycling carbon as moving along the π -system without turning and without losing stereochemical identity. However, with esthetics in mind we have more recently applied the "bicycle rearrangement" description. Thus the rearrangement involves the motion of a single carbon atom bearing two sp^5 orbitals and two substituents. The two sp^5 orbitals may be envisaged as bicycle wheels and the two substituents as "handlebars." The bicycle traverses the π -system as if it were traveling along a narrow pathway.

Before proceeding to a discussion of the reaction mechanism, topology and stereochemistry, we need to consider one further example. Thus, in related studies [3, 4] the photochemistry of 2-methylene-4,6-diphenylbicyclo[3.1.0]-3-hexene (5) was investigated. Again the rearrangement was largely stereospecific as outlined in equation 3. We note that the photoproducts are the same

two (i. e. **4a, b**) as obtained starting with the 2-methylene-5,6-diphenylbicyclo[3.1.0]-3-hexene (**3a, b**) reactants. Interestingly, while the *cis*-stereoisomers reacted essentially completely stereospecifically, the *trans* stereoisomers reacted with less than total stereospecificity.



5a $R_a = \text{Ph}, R_b = \text{H}$
5b $R_a = \text{H}, R_b = \text{Ph}$

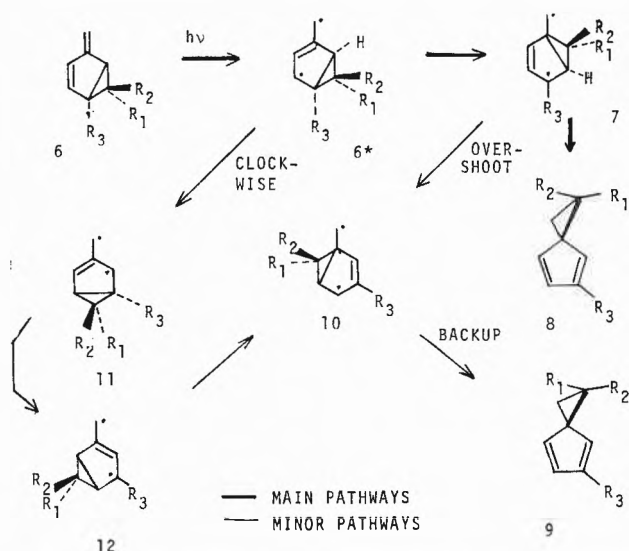
4a $R_a = \text{Ph}, R_b = \text{H}$
4b $R_a = \text{H}, R_b = \text{Ph}$

The reaction stereospecificity excludes a reaction mechanism in which the divalent carbon is actually expelled as a carbene, thus leaving a fulvene moiety, followed by readdition of the carbene species to the fulvene exocyclic double bond. Such a reaction would not be stereospecific, since the carbene and fulvene pair would lose memory of the reactant's configuration. The mechanism, written in organic resonance structure terms, shown in Scheme I accounts for the experimental findings. This Scheme includes both the predominant stereochemical course indicated with heavy arrows, and minor processes.

In the major pathway in Scheme I, it is seen that the *exo* substituent (i. e. R_1) remains *exo* and the *endo* substituent (i. e. R_2) remains *endo*. In the last step in which the bicycling carbon moves onto the exocyclic bond, R_1 becomes *syn* to R_3 while R_2 becomes *anti*.

In Scheme I we note that there are two minor pathways and that each, in principle, can account for the reverse stereochemistry. One of these involves the bicycling

Scheme I: Mechanism of the Bicycle Rearrangement.



carbon "overshooting" the side-chain to afford diradical **10** an then "backing up" to afford the minor stereoisomeric product **9**. The other pathway leading to the minor product involves bicycling in a clockwise fashion around the ring via diradical **11**.

In considering possible mechanisms we can recognize that there are two basic modes of migration of a divalent carbon atom from atoms *a* and *b* to atoms *b* and *c*.

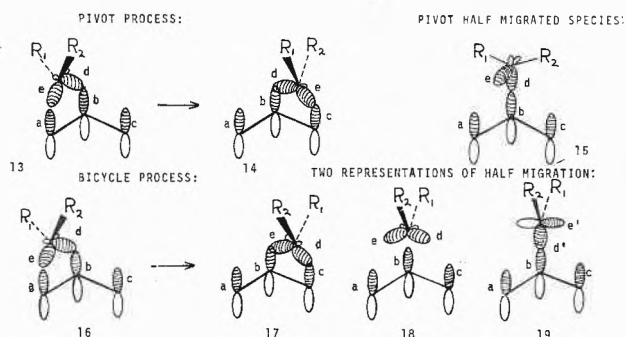


Fig. 1: Bicycle and Pivot Stereochemistries.

The two stereochemistries are shown in Figure 1 and labeled as "bicycle" and "pivot" processes. The bicycle process maintains the *endo* and *exo* geometries of the two substituents. Conversely, the pivot process interconverts the *endo* and *exo* groups as each step takes place.

It is helpful to inspect the half-rearranged species both for the pivot and for the bicycle processes. Thus at half migration, the pivot species has retained a sigma bond due to overlap between orbitals *b* and *d*. Also there is overlap between the second orbital *e* on the bicycling carbon and orbitals *a* and *c*. Thus bonding *a-e* is being diminished while bonding *c-e* is increasing.

For the half-reacted bicycle species it is seen that there are two quantum mechanically equivalent representations (i. e. **18** and **19**). The first of these is most clearly seen to be related to the starting and final species; the bicycling carbon has two sp^5 orbitals which are the "bicycle wheels". The second representation is uses a different linear combination of two orbitals on the bicycling carbon. This consists of a *p*-orbital and also an sp^2 hybrid. The sp^2 hybrid is used to maintain σ bonding with orbital *b*. This representation might be termed an "inversion process", since the configuration at the bicycling carbon is, indeed, being inverted with both lobes of the *p*-orbital being used. That inversion of configuration is equivalent to retention of *exo-endo* relationships is just a matter of semantics. That the two seemingly different representations are equivalent derives from the equivalency of a $p + sp^2$ orbital pair to a pair of sp^5 orbitals [5].

We note that an even number of pivot steps will lead to the same stereochemistry as a mechanism using only bicycle steps. In contrast, with an odd number of steps, the two kinds of migrations lead to products with dif-

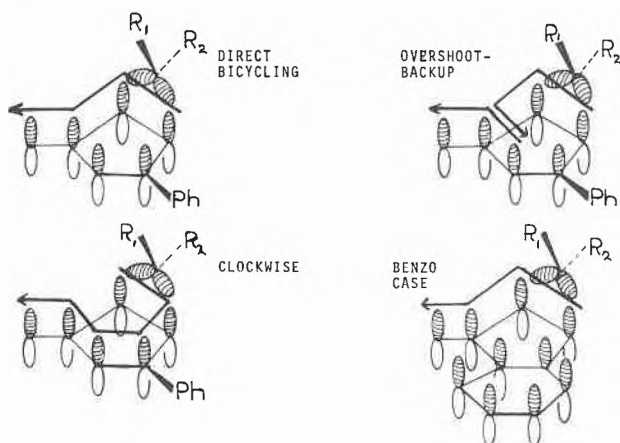


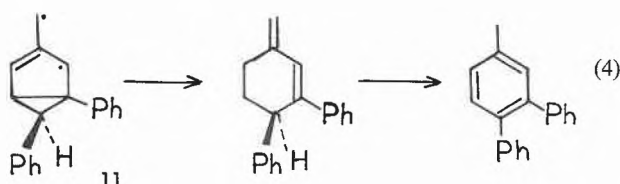
Fig. 2: Topology of Bicycling in the Rearrangement of 5,6-Diphenylbicyclo[3.1.0]hex-2-en-1-one.

ferent stereochemistry. This point will be discussed subsequently.

The possible topologies for the rearrangement in Scheme I are outlined in Figure 2 which includes only the bicycle stereochemistry. The main reaction mechanism makes use of the topology labeled "Direct Bicycling". Included in Fig. 2 are the "Overshoot-backup" and the "Clockwise" topologies. Also included is an example of a benzobicyclic rearrangement to be discussed below.

There is another point of interest. Thus, as minor by-products of these rearrangements a number of diphenyltoluene isomers were isolated. Each of these could be seen to derive from one of the diradical species in Scheme I by fission of an internal three-ring bond. Thus, Species **7**, **10** and **11** in Scheme I are cyclopropyldicarbonyl diradicals of the kind postulated as utilized in the Di- π -Methane rearrangement [6, 7, 8]. Additionally we note that these are 1,4-diradicals which may undergo 2,3-fragmentation to afford 1,4-dienes in a reverse Di- π -Methane rearrangement [9, 10].

That cyclopropyldicarbonyl diradicals may undergo both the bicycling process and the fragmentation process has been established by their independent generation and observation of their behavior [11]. In the present instance diradical **7** should fragment to afford (after tautomerization) 2,4-diphenyltoluene, **10** should give 2,5-diphenyltoluene and **11** should lead to 3,4-diphenyltoluene (note equation 4 for example). In fact, these products were isolated as minor by-products of the irradiations of reactants **3** and **5**.

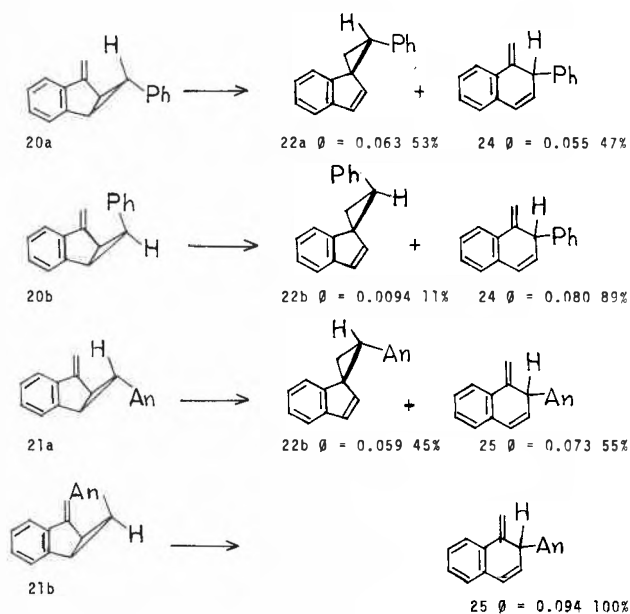


The formation of these diphenyltoluene by-products may be likened to the dropping of breadcrumbs by

Hansel and Gretel leaving a trail identifying their pathway; similarly here the diphenyltoluenes are residues revealing the path taken by the reacting molecule.

A number of interesting aspects remain requiring complete discussion. One is the assumption made in the early studies of the bicycle rearrangement that the loss of stereospecificity [12], arose from the overshoot plus backup or clockwise bicycling mechanisms. A test which was tried [3, 4] made use of a benzo ring fused to the bicyclic system as in **20**. It was presumed that the bicycling carbon would be reluctant to bicycle over the aromatic ring either by the clockwise or by the overshoot plus backup mechanism. The rearrangements of two benzobicyclic reactants are outlined in Scheme II [3, 4].

Scheme II: Bicycle Rearrangements of Two Benzo Bicyclics.



The striking result observed was the total stereo-specificity within experimental limits. Thus with the clockwise bicycle and overshoot-backup mechanisms precluded, pathways affording a second product stereoisomer are unavailable. This, then, confirms the mechanistic source postulated for loss of stereochemistry.

There remains still one other aspect of the basic reaction mechanism. Thus we still have not justified our choice of the bicycle geometry compared with the pivot process for rearrangement. This conclusion derives from the observation that it is the endo isomers which undergo the most competitive 2,3-fragmentation of the diradical species along the reaction route. This is particularly clear in Scheme II where the endo benzobicyclics are seen to afford the dihydronaphthalenes **24** and **25**. These relatively unstable tautomers could be isolated but were readily converted to the corresponding 2-aryl-1-methylnaphthalenes on heating or treatment with acid catalysts. More importantly, these unstable tautomers are the direct products of 1,4-diradical fission after one migra-

tion step. Strikingly, in the case of endo benzobicyclic stereoisomer **21 b** only 2,3-fission product is obtained. In the case of **20 b** the 1,4-diradical fission is the major product.

The tendency for the endo stereoisomers to lead to 2,3-fragmentation is explicable in terms of greater relief of steric strain as the sterically encumbered endo diradical stereoisomers flatten out in the process of three-ring opening. This is depicted in Figure 3.

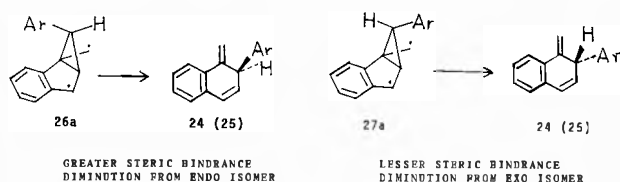
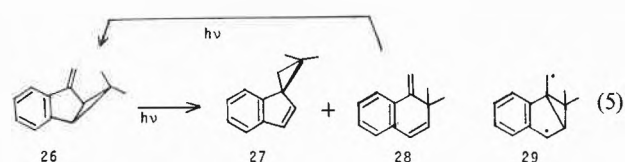


Fig. 3: Comparison of Steric Hindrance Relief in Opening of Endo and Exo Diradicals.

This then leads us to the point that the endo diradicals are formed from endo reactants and exo diradicals are formed from exo reactants only if bicycling rather than pivoting is utilized. This arises since the diradicals are formed in an odd number of steps. If pivoting, instead, were the mechanism utilized, then the endo bicyclic reactants (e. g. **20 b** and **21 b**) would lead to exo diradicals **27a** while the exo bicyclic reactants (e. g. **20 a** and **21 a**) would afford endo diradicals **27b**. This would result in to the exo reactants giving more 2,3-fragmentation rather than less as observed.

One might wonder whether the reaction proceeds only where the bicycling carbon is benzylic, since with one exception the above examples have involved bicycling of a benzylic moiety. A second example in which an isopropylidene carbon bicycles is shown in Equation 5 [13].

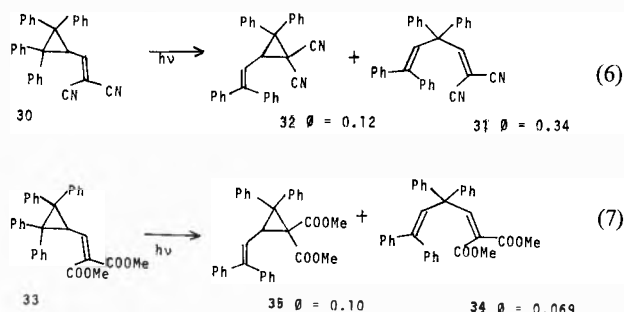


Interestingly, irradiation of the diene photoproduct **28** affords only the bicyclo[3.1.0] isomer **26** and no spiro isomer **27**. Since diradical **29** seems to be a likely species formed in both interconversions, this means that the same electronic state of **29** cannot be involved in the two irradiations.

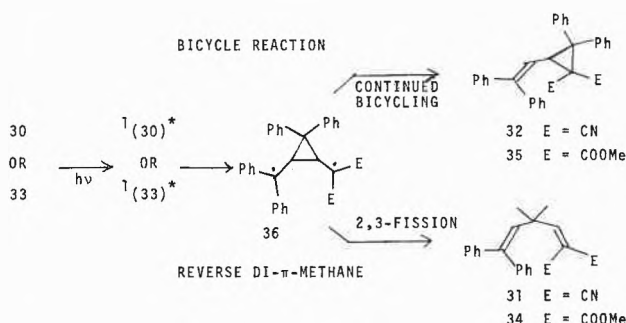
One might also wonder if only bicyclic structures undergo the bicycle rearrangement in view of the examples given thus far. That a bicyclic structure is not a requisite for the bicycle rearrangement was found in some acyclic examples where the bicycling carbon moves along an acyclic chain of carbon atoms [9, 10]. In these examples, the migration is by a diphenyl-substituted carbon atom

with formation of an isomeric vinylcyclopropane from the reactant as shown in Equations 6 and 7.

A further point of interest is that the bicycle processes are accompanied by "Reverse Di- π -Methane" rearrangements. We recognize these as the usual 2,3-fragmentation of the cyclopropyl-dicarbonyl 1,4-diradicals. Thus the reverse Di- π -Methane rearrangement comes from bicycling only part way down the chain as shown in Scheme III.



Scheme III: Mechanisms for Bicycling and Reverse Di- π -Methane Rearrangements.



We turn now to the question of reaction multiplicity. It is noted that the singlet excited states are responsible for the bicycling observed in the cases described above. Thus, in the various examples given, direct irradiation led to bicycling while sensitized irradiation, generating the triplet, led only to endo-exo stereoisomerization in those cases where such stereoisomers exist.

Now we are left with the matter of understanding the nature of the different electronic states of the cyclopropyl-dicarbonyl diradicals and how these account for different behavior. The evidence [4, 10, 14], deriving in part from theoretical investigations, suggests that it is most often, but not always [13], the first excited singlets (i. e. S_1) of the cyclopropyl-dicarbonyl diradicals which undergo the rearrangement to afford vinylcyclopropanes by bicycling while it is the ground states (i. e. S_0) which undergo the fission to 1,4-dienes.

The reasoning involved is seen most readily by considering one example, the rearrangement in equation 7. Here we depict in Figure 4 only the highest two bonding MO's and the lowest two antibonding MO's, since these are most relevant. Also as the second part of Figure 4 we

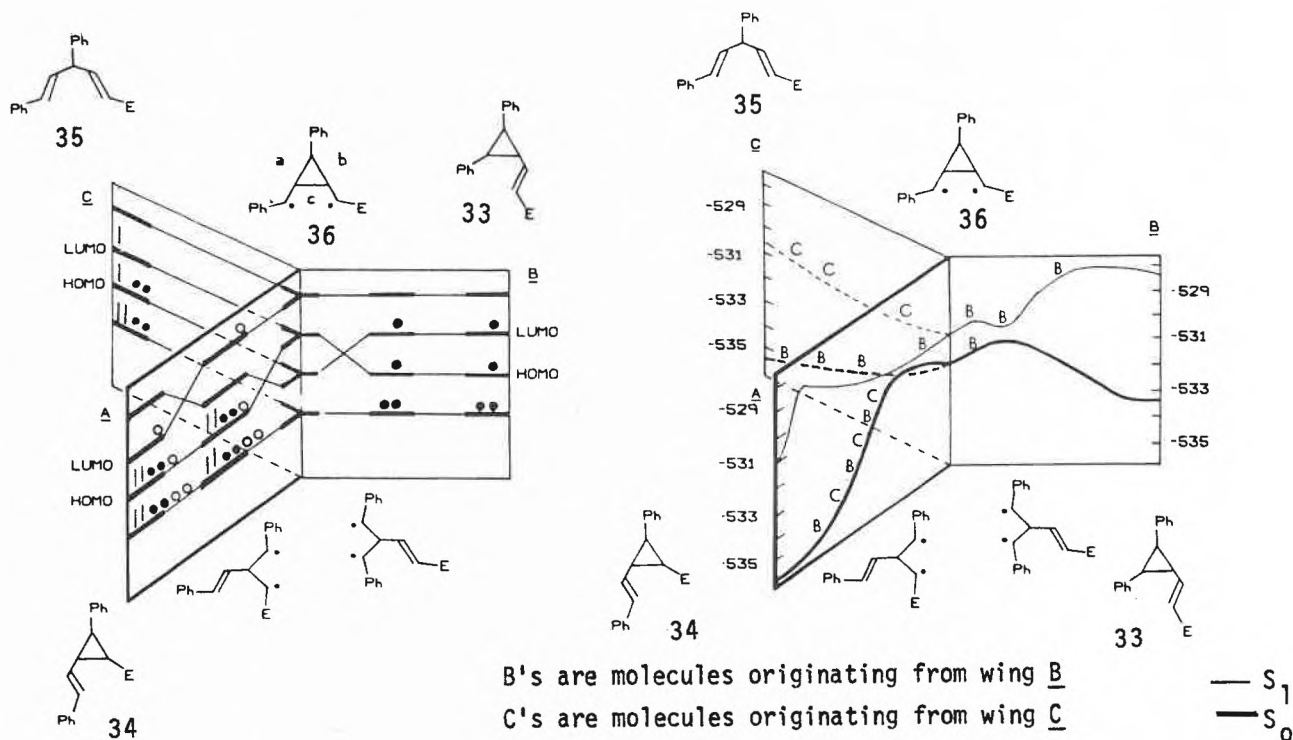


Fig. 4: MO and State Correlation Diagrams.

include the results of SCF-CI calculations which show the surfaces for the ground (i.e. S_0) and first singlet excited (i.e. S_1) states. The calculations were of the truncated variety where each pair of phenyl or ester groups was simulated by a single such group and where orbitals were used for those bonds which were either part of a chromophore or part of a bond formed, lost or modified during the reaction.

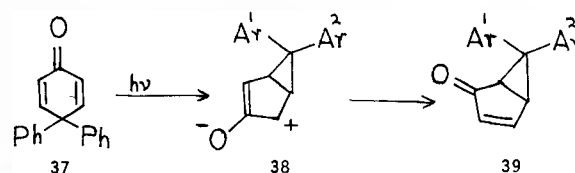
It is seen that there is a HOMO-LUMO crossing in wing *B* of the MO triptych, thus permitting [15] but not necessarily requiring internal conversion to the ground state cyclopropyldicarbonyl diradical represented by the axis of the triptych.

In parallel, the state diagram shows an approach of S_1 and S_0 at this point. To the extent that S_0 is formed it may be seen that the MO diagram permits formation of the ground state of the diene (i.e. the fragmentation product) in wing *C* of the triptych but not the bicycle product in wing *A*. This is seen also in the state diagram where no barrier exists between S_0 of the diradical and diene but a barrier is present between S_0 of the diradical and the bicycled product in wing *A*. Thus, the molecules originating in wing *B* and represented by "B"'s proceed nicely to diene if they lose excitation prior to the point where they become cyclopropyldicarbonyl diradicals.

Conversely, if excitation is not lost at the axis of the triptych, then it is seen from the MO correlation diagram that unexcited diene in wing *C* cannot be formed but that another HOMO-LUMO crossing occurs in wing *A* leading to ground state bicycled product. Inspection of the state diagram shows this in the form of an approach of

ground and excited state surfaces (a crossing point [15], a bifunnel [10, 13], or funnel [16]) in wing *A* but not wing *C*. Having considered various examples of a photochemical rearrangement which is of a vinylcyclopropane to isomeric vinylcyclopropane in nature, we should note that a number of other photochemical rearrangements might be construed to have bicycle steps as part of their mechanisms. For example, and most related to the preceding examples, the Di- π -Methane rearrangement proceeds via a species which is a cyclopropyl-dicarbonyl diradical and whose last stage involves conversion of this diradical to a vinyl (or aryl) cyclopropane in a process which may, indeed, be considered to be a bicycle process. As an example, consider the conversion of species **36** to afford vinylcyclopropane **32** in Scheme III. Although it has not been discussed, the irradiation of diene **31** of Scheme III does afford vinylcyclopropane **32** in a Di- π -Methane rearrangement [9]. Similarly, **34** gives rise to **35**. In both cases an S_1 cyclopropyldicarbonyl diradical of the type **36** is involved and a bicycle step process is one way of writing this.

Similarly, the Type A rearrangement of 2,5-cyclo-hexa-dienones (e.g. **37**) involves a mechanism [17] in which β ,



β -bonding in the $n-\pi^*$ excited triplet leads eventually to a "Type A" zwitterion (e.g. **38**). It has been shown [18, 19, 20] that the rearrangement of such zwitterions to bicyclic enone photoproducts (e.g. **39**) is stereospecific with the endo group remaining endo and the exo group remaining exo. Note equation 8.

Clearly this is another example of a bicycle rearrangement.

In summary, it is still not certain just what limits are to be placed on the photochemical bicycle rearrangement. This is a challenge for the future.

Acknowledgment

This research was supported by the NIH Grant GMO 7487 and the National Science Foundation. The mechanistic aspects were supported by NSF while the synthetic portions were supported by NIH.

References

- 1 H. E. Zimmerman, D. F. Juers, J. M. McCall, and B. Schröder: *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 3474 (1970).
- 2 H. E. Zimmerman, D. F. Juers, J. M. McCall, and B. Schröder: *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 3662 (1971).
- 3 H. E. Zimmerman and T. P. Cutler: *J. C. S. Chemical Communications*, 232 (1978).
- 4 H. E. Zimmerman and T. P. Cutler: *J. Org. Chem.*, **43**, 3283 (1978).
- 5 "Quantum Mechanics for Organic Chemists", H. E. Zimmerman, Academic Press, New York, 1975.
- 6 H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, R. S. Givens, and M. A. S. Herwin: *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 3932 (1967).
- 7 H. E. Zimmerman and P. S. Mariano: *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 1718 (1969).
- 8 H. E. Zimmerman in "Rearrangements in Ground and Excited States", Vol. 3, Edited by P. DeMayo, Academic Press, New York, 1980.
- 9 H. E. Zimmerman, D. Armesto, M. G. Amezua, T. P. Gannett, and R. P. Johnson: *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 6367 (1979).
- 10 H. E. Zimmerman and R. E. Factor: *Tetrahedron*, **37**, (1981), Supplement 1, 125-141.
- 11 (a) H. E. Zimmerman, R. J. Boettcher, N. E. Buehler, and G. E. Keck: *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 5635 (1975).
(b) H. E. Zimmerman, R. J. Boettcher, N. E. Buehler, G. E. Keck and M. G. Steinmetz: *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 7680 (1976).
- 12 (a) The definition of stereospecific is that originally suggested by the author in connection with "stereospecificity" and "stereoselectivity" (ref. 12b). This is the one also recommended by E. Eliel (ref. 12c). Thus where one stereoisomer is obtained from one reactant stereoisomer and the second is obtained from the second reactant stereoisomer, the reaction is termed "stereospecific" or as necessary (e.g.) "partially stereospecific". Conversely a stereoselective reaction is one where one stereoisomer is preferred independent of starting configuration or where there is no reactant stereochemistry. An older definition in which a reaction is stereoselective except where only one stereoisomer is formed (detected) means that whether a reaction is deemed stereospecific or stereoselective is a function of analytical technique, instrumentation and accuracy since the missing stereoisomer not detected by one investigator may be by a future one;
(b) H. E. Zimmerman, B. S. Thyagarajan, and L. Singer: *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 108-116 (1959);
(c) E. Eliel: "Stereochemistry of Carbon Compounds", McGraw-Hill, New York, 1977, 436.
- 13 H. E. Zimmerman and R. E. Factor: *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 3538 (1980).
- 14 H. E. Zimmerman: *Topics in Current Chemistry*, **100**, 45 (1982), Springer-Verlag, Heidelberg/New York, for further detail on theoretical approaches in photochemistry as well as a discussion of theoretical aspects of the Di- π -Methane rearrangement.
- 15 (a) H. E. Zimmerman: *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 1566 (1966);
(b) H. E. Zimmerman: *Accts. Chem. Res.*, **5**, 393 (1972).
- 16 J. Michl: *Mol. Photochem.*, **243**, 257, 287 (1972).
- 17 H. E. Zimmerman and D. I. Schuster: *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4527 (1962).
- 18 H. E. Zimmerman, D. Döpp, and P. S. Huyffer: *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 5352 (1966).
- 19 H. E. Zimmerman and D. S. Crumrine: *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 5612 (1968).
- 20 H. E. Zimmerman, D. S. Crumrine, D. Döpp, and P. S. Huyffer: *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 434 (1969).

Vortragsreferate

Chemische Gesellschaft Zürich

10. November 1982

Prof. Dr. Dudley H. Williams, University Chemical Laboratory,
Lensfield Road, Cambridge, CB2 1EW/England

An Approach to Drug-Receptor Interactions by Proton NMR Spectroscopy

Vancomycin and ristocetin A are two members of a group of glycopeptide antibiotics which act by inhibiting cell wall biosynthesis in Gram-positive bacteria. Vancomycin is of clinical importance in the treatment of serious infections which are resistant to penicillin and cephalosporin therapy.

It has been known for some time that these antibiotics act by binding to cell wall mucopeptide precursors terminating in -D-Ala-D-Ala. However, only relatively recently have their structures been elucidated; the structure of vancomycin is **1** and of ristocetin is **2**.

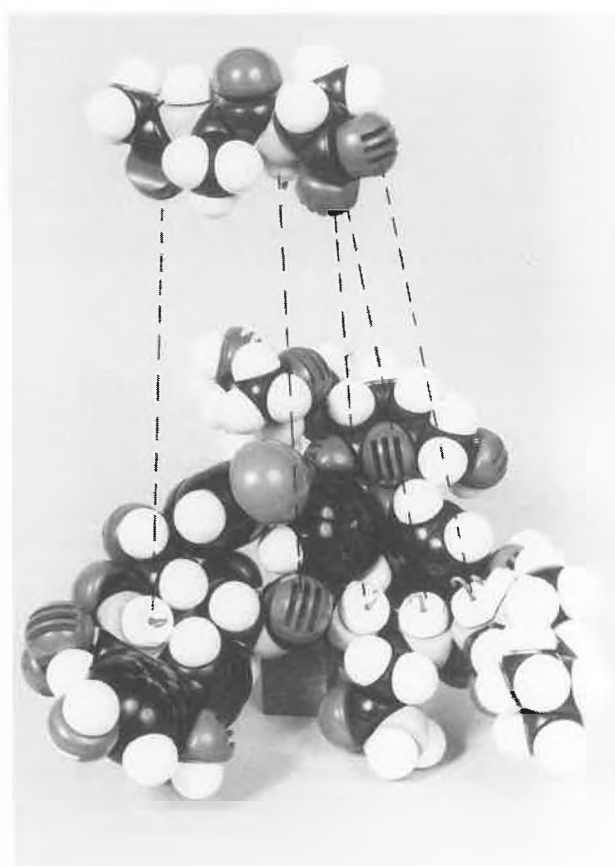
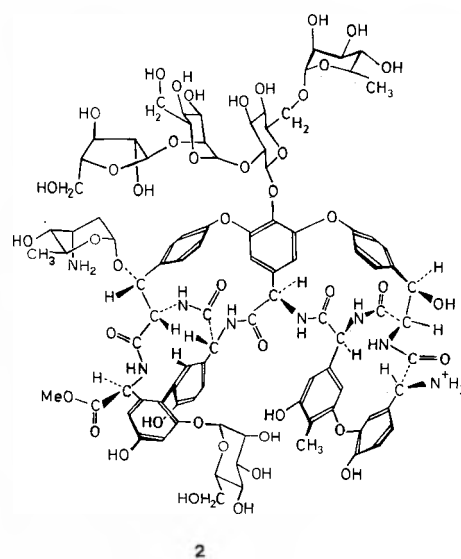
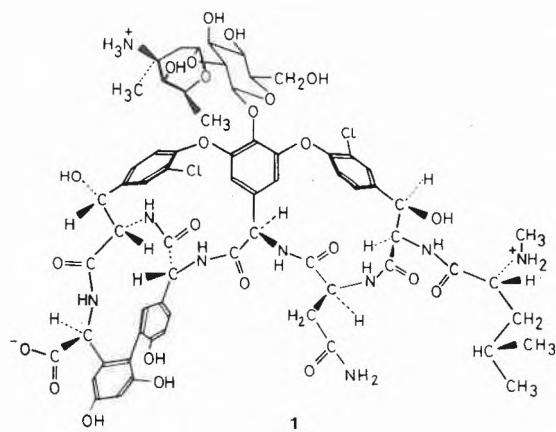


Fig. 1: Exploded view of vancomycin/Ac-D-Ala-D-Ala complex; hydrogen bonds are indicated by broken lines.

The molecular basis for the action of these antibiotics has now been elucidated in some detail [1]. The methods employed include the characteristic changes in proton nmr chemical shifts of NH resonances upon hydrogen bonding, and the relatively small temperature dependences of such hydrogen bonded resonances in dimethyl sulphoxide solution. However, the most important technique in "mapping out" the nature of the drug binding site for acetyl-D-Ala-D-Ala has been the use of nuclear Overhauser effect (nOe) difference spectroscopy; the rate of build-up of the nOe is proportional to r^{-6} (where r is the distance between the irradiated proton and the proton exhibiting a change in the intensity of its resonance due to the nOe). This technique readily indicates which protons of acetyl-D-Ala-D-Ala are proximate to identified protons of the antibiotics. The method has also been applied quantitatively to determine approximate inter-proton distances in the cell-wall analogue/antibiotic complexes.

It has been demonstrated that the small cell-wall analogue, consisting only of an N-acylated C-terminal dipeptide, is bound to the antibiotics by an astonishingly large number of favourable interactions. These include (i) an electrostatic attraction of the peptide C-terminal carboxylate anion to a protonated amine of the antibiotic (ii) five hydrogen bonds between C=O groups

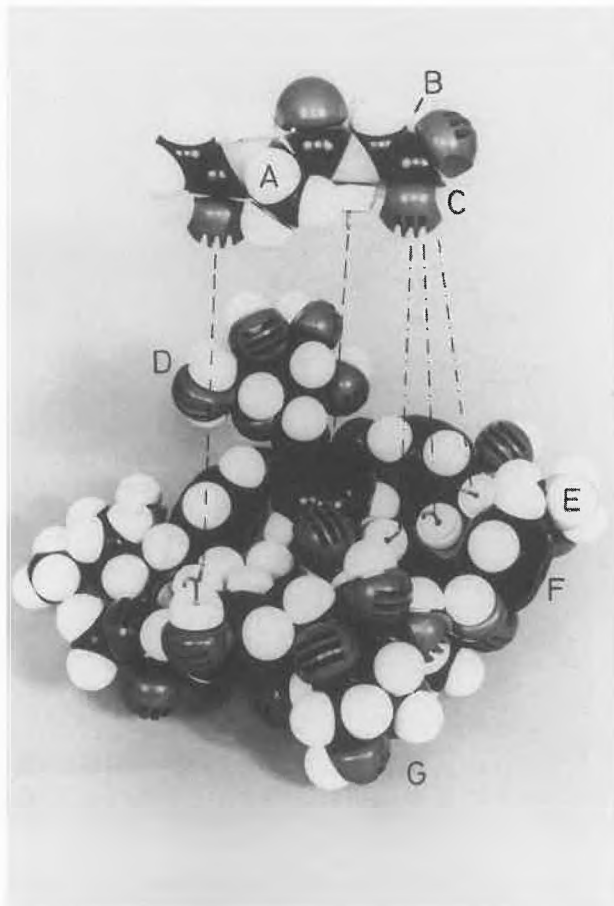


Fig. 2: Exploded view of ristocetin A/Ac-D-Ala-D-Ala complex; hydrogen bonds are indicated by broken lines: A and B — central and C-terminal methyl groups of Ac-D-Ala-D-Ala; C — carboxyl group of Ac-D-Ala-D-Ala; D — glucose residue of the tetrasaccharide unit (other sugars of this unit omitted for simplicity); E — terminal NH_3^+ of ristocetin A; F — benzene ring of the N-terminal residue of ristocetin A; G — mannose residue of ristocetin A.

and NH groups of secondary amide linkages [—CONH—], and (iii) numerous hydrophobic interactions of the methyl groups of -D-Ala-D-Ala with aromatic rings and other hydrocarbon portions of the antibiotic. Particularly striking is the formation, by the antibiotics in the peptide-antibiotic complexes, of a pocket with hydrophobic walls. This pocket binds the carboxyl group on the C-terminal D-Ala residue. It is presumed that the hydrophobic sides of this binding site strengthen the largely electrostatic interactions that occur within it; i.e. those of the $-\text{CO}_2^-$ group with various NH groups of the antibiotics. Exploded views of the complexes formed between vancomycin and Ac-D-Ala-D-Ala, and ristocetin A and Ac-D-Ala-D-Ala are reproduced in Fig. 1 and Fig. 2, respectively.

Acknowledgement

The S.E.R.C. (U.K.), the SmithKline Foundation (U.K.), and Churchill College, Cambridge, are thanked for financial support of the above work. Summarized by the author

Reference

- 1 D.H. Williams, M.P. Williamson, and S.J. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.

Basler Chemische Gesellschaft

11. November 1982

Prof. Dr. M. C. Whiting, University of Bristol, School of Chemistry, Cantock's Close, Bristol BS8 ITS/England

The Identification of Dyes in Textiles of Archaeological and Art-Historical Interest

Since 1971 the identification of dyes in small samples of old textiles has been studied in Bristol, with the aims of making the process as sensitive, reliable and versatile as possible. We have attempted to reduce the safe detection levels to below $1 \mu\text{g}$ of individual chemical components in every case. The dyes we can recognise best are naturally those which were used in the types of textile examined—this means mainly (1) the dyes of oriental carpets and related textiles (almost all made before 1914) or (2) scraps of wool discovered during the excavation of waterlogged soil in Great Britain. It is convenient to consider these according to colour.

Old blue dyes in our experience are either indigo (any date) or indigodisulphonic acid; first mentioned in 1740, this became quite widely used in the first half of C19, being replaced toward the end of the century by di- and triphenylmethane synthetic dyes. Indigo and its disulphonic acid are easily identified by visible spectrometry.

Old red dyes, if natural are usually madder. Insect dyes are also important, giving a blue shade. Kermes, used in Europe before 1530, disappears before 1600, displaced by the more efficient cochineal from the New World. In the Ottoman Empire lac is used until about 1600, again being then replaced by cochineal. In Persia, the same changeover occurs at some date between 1700 and 1850, but in India lac survives until the synthetic reds arrive around 1880–90. These appear in Europe in 1858 (fuchsine), the better red azo dyes becoming important about 1880, rapidly spreading east. Synthetic alizarin is found in the 1870–90 period, but never displaces madder further east.

The natural red dyes can be identified by spectrophotometry. The distinction between cochineal and lac is best done by a measurement of distribution coefficient. The very numerous red azo dyes required mass spectrometry, after the $-\text{SO}_3^-$ groups had been converted to $-\text{SO}_2\text{OMe}$.

Natural yellow dyes are mainly flavones and flavonols and occur as complex mixtures. These must first be separated, and we find that high-pressure liquid chromatography is invaluable for this purpose, the resolution available in thin-layer chromatography not being adequate. It is then necessary to identify the components; this we do by electronic spectroscopy, after adding metal salts in excess, which chelate to portions of the flavanoid molecule and produce characteristic changes in the spectra. Unfortunately there are still many limitations to what can be done. There are also problems when an analysis of the flavones and flavonols has been completed; it is not always possible to deduce what plant, or mixture of plants, would give these compounds, as many of them are extremely common in the plant kingdom. Even so, it may be possible to group textiles according to chemical constituents.

Other dyes that rarely occur in our samples, but have been encountered, are logwood, orcein (\equiv litmus), and the ancient dye fucus. The dyewoods, in particular, appear not to be stable under waterlogged conditions, and were not much used in the east.

Other workers have recently been active in this area; in particular J. H. Hofenk de Graaff and W. Roelofs at Amsterdam, mainly on European textiles; H. Schweppe (BASF); H. Boehmer, who has lived in Turkey, analysed the dyes of Turkish textiles, and then verified his conclusions by collecting the plants he deduced as the source. We are all indebted particularly to R. Pfister, who in the 1930's made many dye identifications on Classical textiles which now seem very likely to have been correct, with very simple methods. Summarized by the author

Angewandte Chemie / Chemie-Ingenieurwesen

Indem wir unsere Spalten in den letzten Jahren immer wieder für Beiträge aus dem Gebiet der Oekologie und der Lebensmittel-Analytik zur Verfügung stellten, folgten wir sicher einer Entwicklung, die, vor allem im Bereiche der Chemie, unübersehbar wurde. Es kann uns hierbei nicht darum gehen, einfach eine aktuelle Tendenz mitzumachen, sondern die grosse Zahl der bei der Redaktion eingereichten Beiträge zu dieser Thematik reflektiert lediglich die auf allen Stufen der staatlichen Verwaltung und bei der Industrie eingeleiteten Anstrengungen, die auftauchenden Probleme mit wissenschaftlichen Methoden anzugehen.

In diesem Zusammenhang erachten wir es als sehr begrüßenswert, dass sich der Verfasser des nachfolgenden Beitrages, von der Ausbildung her gelernter Chemiker, der Aufgabe angenommen hat, die Problematik, so wie sie sich den Bundesbehörden darstellt, für einmal nicht bezüglich der Methoden und verfahrenstechnischen Details, sondern im grösseren Kontext abzuhandeln.

Die Legitimation für dieses Vorhaben wird sich bei der Lektüre der Ausführungen von B. Böhlen von selbst ergeben.

Die Redaktion

Aus dem Aufgabenbereich des Bundesamtes für Umweltschutz

B. Böhlen

Bundesamt für Umweltschutz, CH-3000 Bern

Abstract

Environmental protection is a cross cutting task and needs therefore interdisciplinary consideration. Since it is one of many equivalent tasks of a state, apparent as well as real conflicts may arise. Almost every activity of the environmental protection authorities leads to controversies among the parties concerned. However, it must always be the aim of the administration to establish clearly the different kinds of relevant opinions and views, such as to allow an independent compilation of objectives and measures.

The body of results from this work provides the base for a realistic synthesis and interpretation by political decision makers.

1. Der politische Wille bestimmt den Rahmen

Gesetze bedürfen einer verfassungsmässigen Grundlage. Vorschriften auf Verordnungsstufe erfordern ein Gesetz. Gesetzliche Vorschriften sind nur so gut, wie sie vom politischen Willen getragen werden.

In den letzten Jahrzehnten hat sich bei uns vieles verändert, teils sicher zum Guten, teils aber auch in ungünstigem Sinn. Die enorme wirtschaftliche Entwicklung unseres Landes hat zweifellos die Umwelt in Mitleidenschaft gezogen.

Erste Beeinträchtigungen zeigten sich in unseren Gewässern. Dank des Wasserreichtums der Schweiz bestanden lange Zeit keine gravierenden Gewässerschutzprobleme.

Anfangs der Fünfzigerjahre machte sich aber eine zunehmende Verschmutzung und Überdüngung der Gewässer mit all den bekannten Folgeerscheinungen und Nachteilen für Wasserversorgung, Sport und Erholung bemerkbar. In der Sorge um diese Entwicklung haben Volk und Stände Ende 1953 der Ergänzung der Bundesverfassung durch einen Artikel 24quater zugestimmt. Dieser verlieh dem Bund die Befugnis zum Erlass von umfassenden Gewässerschutzvorschriften. Im März 1955 verabschiedete das eidgenössische Parlament das erste Bundesgesetz über den Schutz der Gewässer gegen Verunreinigung. Dieses trat knapp zwei Jahre später in Kraft.

Schon bald offenbarte sich eine mangelhafte Wirkung dieses zu wenig strengen Gesetzes. Dank einer vor allem von den Fischereikreisen unterstützten Volksinitiative wurden in der zweiten Hälfte der Sechzigerjahre Vorarbeiten für eine tiefgreifende Revision des ersten Gewässerschutzgesetzes aufgenommen. Das neue Gesetz wurde im Oktober 1971 von den eidgenössischen Räten verabschiedet und konnte am 1. Juli 1972 in Kraft gesetzt werden. Es brachte eine wesentliche Verstärkung der Rolle des Bundes, besonders hinsichtlich Führungs- und Koordinationsaufgaben. Mit dem Vollzug der Vorschriften wurden, wie im ersten Gesetz, weiterhin die Kantone betraut. Mit dem Aufschwung der Wirtschaft wurden immer

deutlicher auch weitere Beeinträchtigungen der Umwelt spürbar; die Gefahren der *Luftverunreinigungen* und des *Lärms* wurden zunehmend erkannt. Diese Tendenz kann nicht erstaunen, wenn man bedenkt, dass sich beispielsweise zwischen 1950 und 1970 der Motorfahrzeugbestand nahezu verzehnfachte und der Verbrauch an Öl, Kohle und Holz mehr als verdoppelte.

Verschiedene parlamentarische Vorstösse in der zweiten Hälfte der Fünfzigerjahre verlangten vom Bundesrat Untersuchungen, Berichterstattung und gezielte Massnahmen in den Bereichen Lärmbekämpfung und Luftreinhaltung.

Um diesen Anträgen nachzukommen, wurde 1957 vom Bundesrat eine eidgenössische Expertenkommission bestellt, mit dem Auftrag, das Lärmproblem umfassend zu untersuchen und wirksame Massnahmen vorzuschlagen. Ebenso wurde 1961 eine beratende Kommission für Lufthygiene eingesetzt.

1964 gab eine von Nationalrat Binder (Aargau) eingereichte Motion den massgebenden Anstoss zur Verankerung des Umweltschutzes in der Bundesverfassung. Die Motion verlangte einen wirksamen öffentlich-rechtlichen Immissionsschutz. Das Begehren wurde am 6. Juni 1971 mit der Annahme des Artikels 24septies in die Bundesverfassung durch Volk und Stände erfüllt. Der Artikel lautet:

«¹ Der Bund erlässt Vorschriften über den Schutz des Menschen und seiner natürlichen Umwelt gegen schädliche oder lästige Einwirkungen. Er bekämpft insbesondere die Luftverunreinigung und den Lärm.

² Der Vollzug der Vorschriften wird, soweit das Gesetz ihn nicht dem Bunde vorbehält, den Kantonen übertragen.»

Dem Bund wurde mit der neuen Verfassungsbestimmung eine verpflichtende Daueraufgabe überbunden.

2. Erweiterte Bundesaufgaben

Die Daueraufgabe des Bundes im Bereich des Umweltschutzes bedarf einer zweckmässigen Organisationsform mit Aufgabenschwerpunkt bei der Gesetzesvorbereitung, Koordination, Information sowie der Grundlagenbeschaffung für die politischen Entscheidungsbehörden.

Bereits vor der Volksabstimmung über den Artikel 24septies wurden — in Erwartung eines positiven Ausganges der Abstimmung — organisatorische Vorkehren für die Schaffung eines Amtes für Umweltschutz getroffen. Verschiedene Lösungswege wurden eingehend geprüft mit dem Ergebnis, dass das damalige Eidg. Amt für Gewässerschutz mit den Aufgaben zu betrauen sei, die sich aus dem Auftrag von Artikel 24septies ergeben werden. Unmittelbar vor der Volksabstimmung wurde das Gewässerschutzamt in das Eidg. Amt für Umweltschutz mit entsprechend erweitertem Pflichtenheft umbenannt.

Der Aufgabenkreis des Amtes wurde über die bereits bestehenden Umweltschutzbereiche Gewässerschutz und Fischerei hinaus auf die Probleme Luftreinhaltung und Lärmbekämpfung ausgedehnt. Mit den Vorarbeiten zum Umweltschutzgesetz zeigte sich die zu-

nehmende Bedeutung der Umweltchemikalien und einer Abfallentsorgung auf verbreiteter Basis. Für diese beiden Bereiche mussten ebenfalls Vorarbeiten für gesetzliche Regelungen geleistet werden.

Stichwortartig lässt sich der Pflichtenkreis des Amtes wie folgt zusammenfassen:

- Vorbereitung der Gesetzgebung mit allen damit verbundenen Arbeiten, wie Beurteilen der Rechtsfragen und wirtschaftlichen Implikationen, Vorbereitung und Auswertung von Vernehmlassungen.
- Erteilen und Begleiten von Forschungs- und Untersuchungsaufträgen sowie enge Zusammenarbeit mit wissenschaftlichen Institutionen des In- und Auslandes.
- Öffentlichkeitsarbeit auf allen Ebenen zwecks Erläuterung von Konzepten, Untersuchungen, Untersuchungsergebnissen, durchgeführten und vorgesehenen Massnahmen.
- Aufsicht über den kantonalen Vollzug, Beratung kantonaler und kommunaler Fachstellen.
- Zusammenarbeit mit den Verwaltungsstellen des Bundes, die sich in ihrem Tätigkeitsbereich ebenfalls mit Umweltschutzproblemen zu befassen haben sowie Koordination dieser Arbeiten im Rahmen eines einheitlichen Konzeptes.
- Mitarbeit in zahlreichen internationalen Organisationen, die sich mit Umweltfragen befassen, insbesondere OECD, EG, UNO, ECE und Europarat.

Die zitierten Aufgaben deuten darauf hin, dass der Schutz des Menschen und seiner natürlichen Umwelt ein vielschichtiger, wegen der Querschnittbezogenheit der Umweltschutzprobleme aber auch ein sehr anspruchsvoller Auftrag ist.

3. Umweltschutz schafft Zielkonflikte

Umweltschutz ist eine von vielen Aufgaben des Staates. Seine Querschnittbezogenheit schafft echte und scheinbare Zielkonflikte. Anträge der Verwaltung an die vorgesetzte politische Entscheidungsbehörde müssen realistische Synthesearbeit sein.

Am grundsätzlichen Konsens für den Umweltschutz ist kaum zu zweifeln. Es ist aber offensichtlich, dass dieser Konsens allein nicht genügt. Die Bewertung der Prioritäten fällt sehr unterschiedlich aus, wenn es darum geht, dafür Leistungen zu erbringen oder Verzicht in Kauf zu nehmen.

Solange der Einzelne oder ganze Bevölkerungsgruppen nur «profitieren», kann die Umweltqualität nicht hoch genug sein. Wenn es darum geht, den erforderlichen Aufwand zu bestimmen und auf die verschiedenen Bevölkerungsgruppen zu verteilen, setzen die Schwierigkeiten ein.

So sehr der Umweltschutz auch ein naturwissenschaftliches Problem ist und aus naturwissenschaftlichen Erkenntnissen Entwicklungen und deren Folgen teilweise berechnet oder prognostiziert werden können, so sehr bleibt es letztlich ein ethisches und gleichzeitig ökonomisches Wertungsproblem, wieviel an

Umweltschutz erwünscht ist. Die Wissenschaft nimmt diesen Entscheid nicht ab, sie vermittelt aber das nötige Wissen als Grundlage für tragbare Entscheide.

Es liegt nahe, dass im Spannungsfeld von Umweltschutz-, Wirtschafts- und gesellschaftlichen Interessen dauernd echte und scheinbare Zielkonflikte auftreten. Die Ziele der Energie-, Landwirtschafts- oder Verkehrspolitik, um nur einige der wichtigsten Politikbereiche zu nennen, decken sich nicht von vornherein mit jenen der Umweltpolitik.

Diese Zielkonflikte treten mitunter schon verwaltungsintern in Erscheinung. In verschiedenen Sachbereichen bestand eine Bundeskompetenz mit entsprechender Verwaltungsstelle bereits vor der Schaffung des Bundesamtes für Umweltschutz (BUS). Diese Stellen haben sich mehr oder weniger intensiv, in allen Fällen aber schon länger als das BUS auch mit Umweltschutzfragen in ihrem Bereich auseinandergesetzt. Die dem BUS übertragene Koordinationsaufgabe ist unter diesen Umständen nicht nur ein organisatorisches, sondern oft auch ein psychologisches Problem.

4. Die Rolle der Verwaltung

Die Umweltschutzverwaltung begegnet bei all ihren Tätigkeiten Auffassungsdifferenzen der interessierten Kreise. Sie muss deshalb jederzeit bestrebt sein, die Spanne unterschiedlicher Meinungen und Anliegen abzumessen und objektiv darzustellen.

Es gilt zu beachten, dass in der Schweiz Verfassungsbestimmungen vom Souverän, Gesetze vom Parlament und Ausführungsverordnungen zu Gesetzen normalerweise vom Bundesrat erlassen werden. Damit wird verdeutlicht, dass Amtsstellen im Rahmen ihrer Pflichtenhefte die Planung, Organisation, Information, Koordination sowie die Grundlagenbeschaffung für politische Entscheide zukommt.

Das Bundesamt für Umweltschutz hat seine Aufgaben im Dreieck Wirtschaft / Wissenschaft / Verbraucher wahrzunehmen. Dies bedingt, dass sowohl die wissenschaftlichen wie auch die wirtschaftlichen und praktischen Aspekte eines Problems analysiert, verstanden und bewertet werden müssen. Die einzelnen Erkenntnisse müsse in einer Synthese zu echten, fortschrittlichen Lösungsvorschlägen verarbeitet werden.

Es ist nicht verwunderlich, dass Umweltschutzbehörden, auch bei jeder noch so gut gelösten Aufgabe, nicht alle Interessen zu befriedigen vermögen, ja vielfach sogar allseitig Kritik einstecken müssen.

Für die Umweltwissenschaft und die Umweltschutzkreise ist selbst die Gangart einer effizienten und innovationsfreudigen Behörde zu langsam. Andererseits empfinden diejenigen, die Massnahmen durchzuführen und zu finanzieren haben, neue Vorschriften oft als zu weitgehend und zu voreilig.

Es ist wohl eine Eigenart des Umweltschutzes, dass Auffassungsdifferenzen zwischen den interessierten Kreisen in Erscheinung treten. Der Verwaltung obliegt es nun, die einzelnen Auffassungen und Mei-

nungen auf ihren Gehalt zu prüfen und zu Handen der politischen Entscheidungsbehörden darzustellen. Die Verwaltung muss dabei jederzeit bestrebt sein, möglichst objektiv zu analysieren und eine Durchsetzung des Umweltschutzes mit einem Minimum an Vorschriften anzustreben. In Anbetracht dessen, dass der Umweltschutz nur eine von vielen gleichgewichtigen Staatsaufgaben darstellt, muss sie einen offenen Sinn für alle Anliegen und damit für eine möglichst optimale Integration der Umweltschutzmassnahmen in die gesamte Staatstätigkeit haben.

Damit ist Gewähr geboten, dass Grundlagen zu Handen der politischen Entscheidungsträger nicht am Schreibtisch, sondern in Kenntnis der realen Gegebenheiten vorbereitet werden.

Die Rolle der Verwaltung im Bereich des Umweltschutzes innerhalb eines Entscheidungsprozesses lässt sich anhand konkreter Fälle gut darstellen. Nachfolgend werden deshalb zwei Fallbeispiele wiedergegeben.

1. Fallbeispiel: Das Bleibenzin

Vorgeschichte

Das Problem der Bleizusätze zum Benzin zwecks Erhöhung der Klopfestigkeit wurde vor bald 40 Jahren erkannt, weshalb 1947 auch eine Eidg. Bleibenzin-kommission eingesetzt wurde. Deren Aufgaben wurden 1960 der neugeschaffenen Eidg. Kommission für Lufthygiene (EKL) übertragen. Diese veröffentlichte 1971 einen Bericht über das Problem der Benzinverbleiung. Gleichzeitig wurde dem Bundesrat Antrag auf eine Herabsetzung des höchstzulässigen Bleigehaltes im Motorenbenzin von 0,63 Gramm Blei pro Liter auf 0,57 Gramm pro Liter für Superbenzin bzw. auf 0,54 Gramm pro Liter für Normalbenzin gestellt. Mit Wirkung ab 1. Oktober 1971 wurde vom Bundesrat Artikel 486 der Lebensmittelverordnung entsprechend abgeändert.

Die EKL war zur Auffassung gelangt, dass wohl keine unmittelbare Bleigefahr drohe, dass aber einer weiter anwachsenden erheblichen Umweltverschmutzung durch Blei Einhalt geboten werden müsse. Auf längere Sicht sei, trotz zunehmendem Motorfahrzeugverkehr, ein Rückgang der bestehenden Bleibelastung der Umwelt anzustreben.

Das wachsende Umweltbewusstsein

Nachdem im Herbst 1971 eine Gesellschaft erhebliche Anstrengungen unternommen hatte, um ein bleiärmeres Motorenbenzin mit maximal 0,3 Gramm Blei pro Liter in Verkehr zu bringen, beauftragte der Bundesrat das Eidg. Departement des Innern zu prüfen, ob weitere Stufen einer Bleireduktion festgelegt werden könnten. Ein Expertenausschuss, bestehend aus Vertretern der interessierten eidgenössischen Stellen, der EKL und der Erdölindustrie, bejahte die Wünschbarkeit einer weiteren Reduktion des Bleigehaltes.

In dieser Optik stellt das Departement des Innern dem

Bundesrat Antrag, es sei in einer Ergänzung der Verordnung über verbotene giftige Stoffe die Verwendung von Alkylbleiverbindungen als Zusatz zu Motorenbenzin auf höchstens 0,40 Gramm Blei pro Liter für Motorenbenzine (ausser Flugbenzin) zu limitieren. Gleichzeitig wurde durch Aufhebung von Artikel 486 der Lebensmittelverordnung die Regelung dieser Frage neu der Giftgesetzgebung zugewiesen. Als Folge der Erdölkrise im Herbst 1973 konnten die neuen Bestimmungen nicht am 1. Januar 1974, sondern erst auf den 1. Januar 1975 in Kraft gesetzt werden. Dies zeigt übrigens, dass Vorschriften auf Verordnungsstufe (in der Kompetenz des Bundesrates) kurzfristig neuen Situationen angepasst werden können.

Unabhängig vom Reduktionsschritt auf 0,4 Gramm Blei pro Liter Benzin beauftragte bereits im Jahr 1973 das Eidg. Departement des Innern das in dieser Sache federführende Eidg. Gesundheitsamt, die Frage der Gesundheitsgefährdung durch Motorenbenzine weiter zu verfolgen und gegebenenfalls die erforderlichen Anträge zu stellen. Das Departement bekundete in einem Kreisschreiben vom 31. Juli 1973 an die interessierten Amsstellen, Verbände und Wirtschaftsorganisationen zugleich die Absicht, die 1971 eingesetzte Expertengruppe zu reaktivieren und den neuen Gegebenheiten entsprechend zu erweitern. Nachdem die begrüßten Amsstellen, Verbände, Wirtschaftsorganisationen und weitere interessierte Kreise ihre Vertreter bezeichnet hatten, wurde eine «Arbeitsgruppe für Fragen des Motorenbenzins» eingesetzt. Bei der Zusammensetzung der Arbeitsgruppe wurde darauf geachtet, dass das komplexe Problem multidisziplinär behandelt wird und die toxikologischen, ökologischen, motoren-, raffinations- und versorgungstechnischen Aspekte nunmehr gleichzeitig behandelt werden. Die Leitung der Arbeitsgruppe wurde dem Amt für Umweltschutz übertragen.

Problemstellung

Der Vorsteher des Eidg. Departements des Innern genehmigte anfangs 1974 folgenden, von der Arbeitsgruppe vorbereiteten Aufgabenkatalog:

- Begutachtung von Fragen über Zusätze zu Motorenbenzin und der Zusammensetzung von Motorenbenzin;
- Formulierung von Zielsetzungen in Fragen, die im Zusammenhang mit der Zusammensetzung der Motorenbenzine und der Zusätze zu solchen Treibstoffen stehen;
- Beratung der zuständigen Stellen und gegebenenfalls Antragstellung an das Eidg. Departement des Innern über zu treffende Massnahmen mit der Zielsetzung, die Motorenbenzine und die daraus entstehenden Abgase toxikologisch und ökologisch unbedenklicher zu gestalten.

Die Arbeitsgruppe einigte sich auf folgende Arbeitsmethodik:

Aufzeigen von Problemstellungen und Zusammen-

hängen sowie grundsätzliche Abklärungen von Fragen bezüglich

1. der Schädlichkeit von Bleiverbindungen in Motorenbenzin, im Vergleich zur Bleikontamination aus andern Quellen;
2. der Schädlichkeit der übrigen Bestandteile der Motorenbenzine;
3. der Schädlichkeit der Abgase;
4. der versorgungstechnischen Probleme;
5. der bautechnischen Gesichtspunkte am Verbrennungsmotor inkl. Verbrennungstechnologie (Einfluss einer weiteren Senkung des Bleigehaltes der Benzine auf die Abgasqualität).

Aus diesen Grundlagen sind im Sinne einer Optimierung Schlussfolgerungen zu ziehen und Zielsetzungen zu formulieren. Diese sollen als Grundlage für entsprechende Anträge an das Eidg. Departement des Innern dienen.

Von der Expertenmeinung zum politischen Entscheid

Die Arbeitsgruppe erstattete nach zweijähriger Arbeit dem Eidg. Departement des Innern im Juli 1976 Bericht mit Schlussfolgerungen und Empfehlungen. Wichtig war dabei u.a. die toxikologisch/ökologische Wertung des Bleiproblems. Die Arbeitsgruppe gelangte zum Schluss:

«Bei der gegenwärtigen Aufnahme von Blei aus der Atemluft und der Nahrung treten gesundheitliche Störungen höchstwahrscheinlich nicht auf.

Im Sinne einer langfristigen präventivmedizinischen und ökologischen Vorsorge ist die weitere Bleiakkumulation in der Umwelt möglichst gering zu halten. Deshalb ist eine Herabsetzung des Bleigehaltes im Benzin vorzusehen. Zusätzlich muss dabei auch an die Gewährleistung einer langfristig uneingeschränkten Nutzung der in unmittelbarer Nähe entlang von Strassen angebauten Nahrungs- und Futtermittel gedacht werden.»

Unter Berücksichtigung verschiedener weiterer wichtiger Fragen, wie

- technische und energetische Gesichtspunkte der Refinement,
- Auswirkungen eines erhöhten Aromatengehaltes im Benzin zwecks Hebung der Klopfestigkeit,
- Auswirkungen auf das Betriebsverhalten von Fahrzeugen,
- Gewährleisten der Klopfestigkeit mittels anderer unerwünschter Zusätze,
- Fragen der Landesversorgung,

empfohl die Arbeitsgruppe ein Programm für die Herabsetzung des Bleigehaltes. Die Empfehlungen gingen dahin, dass kurzfristig, d.h. ab 1978, eine Herabsetzung des Bleigehaltes im Normalbenzin von 0,40 auf 0,15 Gramm pro Liter als möglich erachtet wird, und dass derselbe Schritt für Superbenzin für 1982 in Betracht zu ziehen sei.

Die Expertenauffassung wurde durch eine 1977 vom Parlament gutgeheissene Motion verstärkt, die eine generelle Begrenzung des Bleigehaltes im Motorenbenzin auf 0,15 Gramm pro Liter verlangte.

Ende 1977 beschloss der Bundesrat, den Bleigehalt im Normalbenzin ab 1.1.1978 zu reduzieren. Er beauf-

tragte gleichzeitig das Eidg. Departement des Innern, die Herabsetzung des Bleis im Superbenzin vorzubereiten.

1978 führte das Eidg. Departement des Innern eine Vernehmlassung bei den Kantonen und den interessierten Kreisen durch. Beabsichtigt war eine Herabsetzung des Bleigehaltes im Superbenzin von 0,4 auf 0,15 Gramm pro Liter auf den 1. Januar 1982.

Die politische Synthese

In der öffentlichen Diskussion wurde offensichtlich, dass diese Lösung den Umweltschutzkreisen zu wenig weit ging. Es gilt zu beachten, dass in der Bundesrepublik Deutschland der zulässige Bleigehalt im Benzin ab 1. Januar 1976 auf 0,15 Gramm pro Liter festgesetzt war und in den USA schon etwa 60 Prozent des Verbrauchs auf ungebleites Benzin entfielen. Andererseits wurde seitens Kreisen der Erdölwirtschaft die Regelung als zu weitgehend und zu früh erachtet. Insbesondere wurde eine Gefährdung der Landesversorgung befürchtet und der Energiemehrverbrauch bei der Benzinherstellung als untragbar erachtet.

Auf parlamentarischer Ebene wurde eine eher rasche Gangart befürwortet, und es wurde zudem die Frage der Entschädigung des Minderertrages von landwirtschaftlich genutztem Land längs der Strassen zufolge Bleiimmissionen aufgeworfen.

Die vorhandenen toxikologischen, ökologischen sowie raffinations- und motorentechnischen Erkenntnisse stellten eine interdisziplinäre Beurteilungsgrundlage in fachlicher Hinsicht dar.

Gestützt auf das Ergebnis der Vernehmlassung und unter Würdigung der Aspekte des Umweltschutzes und der Volksgesundheit, der Sicherstellung der Landesversorgung, der energie- und handelspolitischen Aspekte sowie der Mehrkosten beschloss der Bundesrat am 11. Juli 1979 die generelle Herabsetzung des Bleigehaltes im Superbenzin von 0,4 auf 0,15 Gramm pro Liter ab 1. Januar 1982.

Seit dem 1. Januar 1982 darf auch das über die Zollgrenze importierte Superbenzin keinen höheren Bleigehalt als 0,15 Gramm pro Liter aufweisen. Damit wurde zweifellos ein wesentlicher Schritt zur Lösung eines Umweltproblems ausgeführt. Die vor dem bundesrätlichen Entscheid prophezeiten Schwierigkeiten blieben aus, und die getroffene Regelung darf im Nachhinein als ausgewogen, realistisch und tragbar bezeichnet werden.

2. Fallbeispiel: Das Fluorproblem

Ausgangslage

Im Wallis sind drei Aluminiumhütten in Betrieb, diejenigen in Chippis und Martigny seit 1908, das Werk in Steg seit 1962. Alle Werke stellen das Aluminium nach dem klassischen Hall-Héroult-Verfahren durch elektrolytische Reduktion von Tonerde (Al_2O_3) her. Die Elektrolyse findet in mit Kohle ausgekleideten

und als Kathode geschalteten Wannen statt. Zur Herabsetzung des Schmelzpunktes der Tonerde wird ein Flussmittel beigegeben, welches vorwiegend aus Kryolith (Na_3AlF_6) besteht und Anteile an Aluminiumfluorid (AlF_3) und anderen Salzen enthält. Während der Reduktion der Tonerde zum metallischen Aluminium entstehen gasförmiges Kohlendioxid (CO_2) und Kohlenmonoxid (CO). Beim Durchgang dieser Ofenabgase durch die Salzschnmelze sättigen sie sich mit natrium- und aluminiumhaltigen Fluorverbindungen, welche bei der Abkühlung teilweise zu andern gas- und staubförmigen Fluorverbindungen umgewandelt werden, teilweise zu feinen staubförmigen Teilchen kondensieren.

Durch Reaktion von Restwasserstoff aus den Anoden sowie von Feuchtigkeit mit den geschmolzenen Salzen wird ebenfalls gasförmiges Fluorid gebildet.

Beim Betrieb der Elektrolysezellen entstehen zeitlich variable Emissionen von Staub. Diese Emissionen bestehen einerseits aus permanent gebildetem Russ und andererseits aus Staub, welcher insbesondere bei Eingriffen in den Ofen entsteht.

Im weiteren werden die Anoden während der Elektrolyse verbraucht, wobei Schwefeldioxid (SO_2) sowie verschiedene staubförmige Verbindungen entweichen. Die im Werk Chippis betriebenen 26 Soederberg-Öfen weisen zudem eine Emission von Teerdämpfen auf. Bei der Mehrzahl der in den drei Aluminiumhütten eingesetzten Öfen gelangen die beim Elektrolyseprozess entstehenden Luftfremdstoffe in die Ofenhallen. Die verunreinigte Hallenluft strömt dann zu den sich im Dachaufbau befindlichen Abluftreinigungsanlagen. In mit Ventilatorabsaugung unterstützten Dachsprühanlagen wird die Abluft zwecks Verminderung der Emissionen von gas- und staubförmigen Fluorverbindungen gewaschen. Die Hauptproblematik der Abgasreinigung besteht darin, dass pro Tonne Aluminium etwa 2 Millionen m^3 Abluft gereinigt werden müssen. Das hohe spezifische Abluftvolumen kommt deshalb zustande, weil aus arbeitshygienischen Gründen die warme Hallenluft mit einer hohen Umwälzrate erneuert werden muss. Die Konzentration des Rohgases an staub- und gasförmigen Fluorverbindungen nimmt zufolge des hohen Verdünnungsgrades in den Ofenhallen von vorneherein niedrige Werte an.

Fluorverbindungen können auf Mensch, Tier und Pflanzen direkt oder indirekt (z.B. auf dem Weg der Nahrungsaufnahme) schädigende Auswirkungen haben. Menge und Art der in die Umwelt gelangenden Fluorverbindungen bestimmen, ob und in welchem Ausmass Schäden auftreten. Bei vielen Aluminiumhütten sind in deren Umgebung Fluorschäden bekannt.

Besonders in den Siebzigerjahren ist das Fluorproblem auch im Wallis verstärkt in Diskussion gelangt. Verschiedene parlamentarische Anfragen und Vorstösse auf eidgenössischer Ebene sowie Eingaben der «Association de défense contre les émanations noci-

ves des usines» an den Bundesrat befassten sich mit den nachteiligen Auswirkungen des Fluors.

Die Prüfung der Situation

Das Eidg. Departement des Innern hat im Frühsommer 1977 eine Arbeitsgruppe «Verminderung der Fluor-Emissionen bei Aluminiumhütten» eingesetzt. Diese erhielt den Auftrag, die technischen Fragen über Anfall und Verminderung der Fluoremissionen in Wasser, Boden und Luft im Gesamtzusammenhang zu behandeln, Lösungsmöglichkeiten aufzuzeigen und Entscheidungsgrundlagen für behördliche Massnahmen bereitzustellen.

Die Erarbeitung von Vorschlägen zur Verminderung des Fluorausstosses aus Aluminiumhütten bedarf einer Prüfung und Bewertung technischer, wirtschaftlicher, rechtlicher, vollzugsmässiger, aber auch ökologischer Gesichtspunkte.

Die Arbeitsgruppe musste sich im Verlauf ihrer Tätigkeit möglichst umfassende Beurteilungsgrundlagen beschaffen. Dies geschah aufgrund einschlägiger technischer Berichte aus dem In- und Ausland, durch Expertengespräche und Kontaktnahme mit ausländischen Behördenstellen, durch Aussprachen mit den interessierten Kreisen sowie durch Werkbesichtigungen. Die Notwendigkeit und Dringlichkeit von Sanierungsmassnahmen wird sehr oft mit der Frage nach dem Vorhandensein sowie nach der Art und dem Ausmass allfälliger Schäden verknüpft. Mit der Bewertung der Fluorschäden befasste sich eine vom Kanton Wallis eingesetzte Expertenkommission. Die vom Eidg. Departement des Innern eingesetzte Arbeitsgruppe befasste sich nicht direkt mit der Schadenfrage; sie beschränkte sich hier auf das Anhören verschiedener, mit den ökologischen Auswirkungen des Fluors vertrauter Experten.

Aus den Expertengesprächen ging hervor,

- dass Schäden tatsächlich vorhanden sind
- dass für die Schäden neben der Fluorbelastung noch andere Faktoren verantwortlich sind
- dass gerade deshalb die Festlegung von Grenzwerten für das tragbare Mass an Fluoreinwirkungen ausserordentlich schwierig ist.

In den Expertengesprächen war weitgehend unbestritten, dass unter den gegebenen Randbedingungen (Klima, Meteorologie, Wasserhaushalt des Bodens, Art der Nutzungen, Standort) nur mittels einer wesentlichen Verminderung des heutigen Fluorausstosses weitere Schäden verhütet werden können. Die Experten waren auch mehrheitlich der Auffassung, dass eine Verminderung des Ausstosses der gasförmigen wie auch der staubförmigen Fluorverbindungen angestrebt werden muss. Eine Verminderung des Ausstosses von gasförmigen Fluorverbindungen drängt sich vor allem zur Verhütung von akuten Schäden, eine solche von staubförmigen Fluorverbindungen zur Verhütung von längerfristigen Schäden (Akkumulation im Boden) auf.

In Anbetracht der vielen Unsicherheiten bezüglich der ökologischen Belange folgte die Arbeitsgruppe, dass die Frage nach den technischen Sanierungsmöglichkeiten in den Vordergrund gestellt werden muss. Sie befasste sich in erster Linie damit, welche technischen Lösungsmöglichkeiten als realisierbar gehalten werden, und zwar unter Beachtung der wirtschaftlichen Belastung der Betriebe sowie der Vollziehbarkeit der Auflagen. Weiter musste eine Lösung angestrebt werden, die sowohl im Luftreinhalte- wie auch im Gewässerschutzbereich bedeutende Verbesserungen bringt.

Von der Situationsüberprüfung zum politischen Entscheid

Die Arbeitsgruppe gelangte in ihrem Bericht «Verminderung der Fluoremissionen bei Aluminiumhütten» (April 1978) zu einigen wesentlichen Folgerungen:

- im Wallis sind tatsächlich Schäden vorhanden, die auf den Ausstoss von gas- und staubförmigen Fluorverbindungen zurückzuführen sind.
- Weitere Schäden können nur mit einer wesentlichen Verminderung des Ausstosses von Fluorverbindungen verhütet werden.
- Eine wesentliche Verminderung der Emissionen bedingt eine neue Konzeption der Abgasreinigung mit Erfassung der Abgase an den Öfen (z.B. durch Abdeckung) und einer Primärreinigung (Reinigung der



Bruno Böhlen

(geb. 1930), Chemiestudium an der ETH Zürich mit Promotion zum Dr. sc. techn.

Habilitation 1965 am Technisch Chemischen Laboratorium der ETH, Lehr- und Forschungstätigkeit bis 1971. Wahl zum Vizedirektor des Bundesamtes für Umweltschutz, 1975 stellvertretender Direktor. Aufbau und Leitung der Hauptabteilung Immissionsschutz (Luftreinhaltung und Lärmekämpfung). Vorsitz verschiedener eidgenössischer Expertenkommissionen.

Mitwirkung bei der Ausarbeitung der Umweltschutzgesetzgebung, Umweltschutzfragen in internationalen Organisationen, Behandlung von Forschungsfragen im Umweltbereich, Zusammenarbeit mit allen interessierten Kreisen.

- Ofenabgase) sowie einer Sekundärreinigung der trotzdem in die Ofenhallen gelangenden Abgase mittels der bisher üblichen Dachsprühanlagen.
- Gestützt auf eine interdisziplinäre Beurteilung, unter anderem auch des Abwasserproblems, empfahl die Arbeitsgruppe eine Verminderung des bisherigen Fluorausstosses je nach Werk von 70-85 Prozent. Die Arbeitsgruppe gelangte zur Überzeugung, dass vom technischen Standpunkt aus eine Sanierung innerhalb von drei Jahren möglich und aus Umweltschutzgründen auch wünschbar sei. Hingegen konnte sie nicht beurteilen, ob und in welchem Ausmass andere als technische Faktoren die Einhaltung der Frist bei den einzelnen Werken beeinflussen. Diese Beurteilung konnte nur durch die politischen Entscheidungsbehörden vorgenommen werden.
 - Der Bericht der Arbeitsgruppe war insofern von Bedeutung, als er zur Frage der ökologischen Notwen-

digkeit und technischen Realisierbarkeit eine eindeutige Antwort gab und Angaben über die zu erwartenden Investitions- und Betriebskosten lieferte. Er diente der zuständigen politischen Entscheidungsbehörde des Kantons Wallis als Grundlage für deren spätere Sanierungsverfügung, die im wesentlichen den Empfehlungen der Arbeitsgruppe folgte.

- Die bisherige Entwicklung hat gezeigt, dass die technische Realisierbarkeit richtig eingeschätzt worden ist. In ökologischer Hinsicht sind positive Auswirkungen zu erwarten. Die wirtschaftlichen Konsequenzen lassen sich mangels Informationen allerdings nicht beurteilen. Positiv ist zu vermerken, dass im Rahmen der Sanierung technische Lösungen weiterentwickelt und ein know-how gewonnen wurde, das hoffentlich auch von den Behörden anderer Länder beachtet und in ausländischen Werken zur Anwendung gelangen wird.

Hexachlorbenzol in der Schweiz — Ausmass und Hintergründe der Umweltkontamination

Markus D. Müller

Eidgenössische Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau (FAW), CH-8820 Wädenswil

Abstract

Hexachlorobenzene (HCB) is a ubiquitous environmental contaminant. Due to its stability and toxicity a systematic survey of environmental contamination in Switzerland was undertaken. The data presented in this paper show HCB to be present in all samples of water, soil, sewage sludge, fly ash and animal feed investigated. Following quantitative estimation, the relative importance of the identified sources of HCB is discussed. Among this sources, municipal waste incineration is the predominant one. Waste waters, sewage sludge, contaminated organochlorine fungicides and animal feed are of minor importance.

1. Einleitung

Hexachlorbenzol (HCB) gehört zu jenen Verbindungen, die auf Grund ihrer physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften [1-4] sowie der anfallenden Menge (Schätzung USA: 3000 t im Jahre 1972 [5]) zu den allgegenwärtigen Umweltverschmutzern gezählt werden müssen.

HCB ist sehr fettlöslich und reichert sich in der Nahrungskette an [6], daneben erwies es sich als Auslöser von Tumoren bei Mäusen und Hamstern [7] und wurde deshalb 1980 in der Schweiz in die Giftklasse 1k (höchste Giftigkeit, krebserregend) eingeteilt.

Das ausserordentlich negative Umweltverhalten von

HCB, welches durch weitgehendes Fehlen von Abbaumechanismen in der Umwelt, in Kalt- und Warmblütlern [8,9] und auf photolytischem Weg [4] geprägt ist, gaben den Anlass zu einer Arbeit über Ausmass und Hintergründe der Umweltkontamination mit HCB in der Schweiz.

Die Herkunft des Hexachlorbenzols lässt sich auf zwei verschiedene Quellen zurückführen [8]: auf den Einsatz von HCB als Fungizid in der Landwirtschaft und auf die nicht beabsichtigte Abgabe von HCB an die Umwelt in Zusammenhang mit einer grossen Vielzahl von industriellen und anderen Prozessen, auf die weiter unten näher eingegangen werden soll.

Auch in der Schweiz wurde in den Jahren nach dem zweiten Weltkrieg bis zu Beginn der siebziger Jahre HCB als Fungizid gegen Zwergsteinbrand beim Winterweizen mit 12.5 kg Aktivsubstanz pro ha flächenmässig eingesetzt. Nach massiven Kontaminationen von Milch und Käse in einigen Gemeinden des Kantons Waadt, die auf Flächenbehandlungen zurückzuführen waren, wurde die diesbezügliche Bewilligung 1971 zurückgezogen. HCB war noch bis 1978 als Saatbeizmittel bewilligt, und im gleichen Zeitraum wurden

die tolerierten HCB-Gehalte in den Organochlorfungiziden Tetrachlorterephthalsäuredimethylester (Dacthal) und Pentachlornitrobenzol (PCNB, Quintozen) auf 0.1% limitiert [10].

Seit dem Jahr 1972 darf HCB in der Schweiz nicht mehr in gewerblichen und Publikumsprodukten gebraucht werden [11]. Ungeachtet dessen weisen gewisse Lebensmittel nach wie vor nicht vernachlässigbare Kontaminationen mit HCB auf, wie aus einer kürzlich erschienenen Publikation [12] hervorgeht. Nach Zimmerli und Marek [13] ist HCB eine der Hauptkontaminanten in Humanfett und, nach Schüpbach und Egli [14], in Humanmilch von Einwohnern der Schweiz.

Auch die regelmässigen Untersuchungen des Rheinwassers bei Basel, die durch das Kantonale Laboratorium der Stadt Basel durchgeführt werden, ergaben immer wieder beträchtliche Rückstandswerte: das Jahr 1981 hat allerdings bedeutende Verbesserungen gebracht, indem die mittleren Konzentrationen von etwa 6 ng HCB pro Liter Wasser nun fünffach tiefer als in den vorhergehenden Jahren gemessen wurden [15].

Eine Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war deshalb abzuklären, ob noch Quellen existieren, die HCB an die Umwelt abgeben und in welchem Umfang dies geschieht. Hierzu ist es nützlich, sich einen Überblick über potentielle Quellen zu verschaffen. Fishbein [5] nennt als Hauptquellen für die USA die Chlorverarbeitende Industrie und die Herstellung von chlorierten Lösungsmitteln. In der Schweiz dagegen werden keine namhaften Mengen an chlorierten Lösungsmitteln hergestellt und die Chloralkalielektrolyse zur Chlorgewinnung wird seit einiger Zeit nicht mehr mit Graphitelektroden sondern mit inerten Elektroden systemen durchgeführt, sodass durch diese Prozesse kein HCB mehr entsteht.

Potentielle Quellen mit weitgehend unbekanntem Dimensionen sind die Kehrichtverbrennungsanlagen für kommunale Abfälle (KVA). In einigen Publikationen wurde auf Rückstände von chlorierten Benzolen in den Flugaschen von solchen Anlagen hingewiesen [16, 18].

Die Hexachlorbenzol-Rückstände, die sich in der Umwelt nachweisen lassen, stellen meist eine Summe der lokalen und globalen Kontamination dar, wobei letztere als sogenannte Hintergrundkontamination betrachtet wird. Ein lokaler Eintrag von HCB sollte sich deshalb mit erhöhten Konzentrationen nachweisen lassen. Dabei müssen auch allfällige Stofftransporte zwischen Luft, Erde und Wasser mitberücksichtigt werden. Im Falle von HCB haben Modellrechnungen unter Berücksichtigung von Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit gezeigt, dass bei freier Einstellung des Gleichgewichts $\frac{3}{4}$ der Gesamtmenge an HCB im Boden, $\frac{1}{4}$ in der Luft und weniger als 1% im Wasser und der Biomasse zu finden sind [19].

2. Methode und Materialien

Die Methoden wurden nach den in einigen Methodensammlungen aufgeführten Vorschriften konzipiert, so dass auf eine detaillierte Beschreibung der Extraktions- und Aufarbeitungsschritte verzichtet wird [1]. Der Nachweis und die Quantifizierung von HCB erfolgte mit Hilfe der Kapillargaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektion. Bei allen Proben wurde ein interner Standard (2,6,2',6'-Tetrachlorbiphenyl) zugesetzt und mit dessen Hilfe die Wiederfindungsraten ermittelt. Diese wurden bei den Resultaten berücksichtigt und betragen 60-80%.

3. Resultate und Diskussion

3.1. Die Belastung der schweizerischen Fließgewässer mit Hexachlorbenzol

Ein erstes Messprogramm wurde mit dem Ziel konzipiert, einen Überblick über allfällige Schwerpunkte der Umweltkontamination mit HCB zu gewinnen. Obschon sich wie eingangs erwähnt nur ein kleiner Teil der HCB-Gesamtmenge im Wasser befindet, ist es trotzdem sinnvoll, Rückstände von HCB im Wasser zu untersuchen: das Probenmaterial ist gut verfügbar, einfach aufzuarbeiten und Einleitungen von HCB-befrachteten Abwässern lassen sich vergleichsweise einfach ermitteln. Dagegen wirkt sich die zeitliche Abhängigkeit von Abwassereinleitungen, die mit bestimmten Fabrikationsprozessen zusammenhängen, nachteilig aus. Deshalb wurde ein kombiniertes Messprogramm zur Erfassung der Gewässerbelastung mit HCB erstellt, welches sowohl Einzelprobenahmen und zeitgemittelte Proben, sogenannte Wochenmischproben, umfasste. Letztere entsprechen einer abflussproportionalen Probenahme aus Fließgewässern während einer Woche und stammen aus den Stationen der Landeshydrologie.*

Die Analysenergebnisse der Wochenmischproben erlauben eine Abschätzung von HCB-Frachten, während die Einzelproben Aufschluss über Konzentrationspitzen ergeben können.

Die Analysenergebnisse der Wassereinzelp Proben sind in Tabelle 1 aufgeführt, die der Wochenmischproben in Tabelle 2.

Die meisten Proben weisen HCB-Konzentrationen von weniger als einem ppt auf, so dass die Summe der mitbestimmten Hexachlorcyclohexan (HCH)-Isomere den HCB-Gehalt meist um ein Mehrfaches übertrifft. Die Proben von Village Neuf, etwa 3 km unterhalb von Basel, weisen den höchsten Gehalt auf und liegen in der gleichen Grössenordnung wie die vom Labor der Stadt Basel erarbeiteten Daten [15] für das Jahr 1981 und den gleichen Probenahmeort.

Wie andere schwerlösliche und lipophile Substanzen

* Ich danke Fr. Dr. L. Sigg, EAWAG Dübendorf, für die Bereitstellung und Überlassung der Wochenmischproben.

Tabelle 1: HCB- und HCH-Gehalte in Einzelproben von Schweizer Fließgewässern (Januar und Februar 1981). Alle Konzentrationsangaben in ppt oder ng.l^{-1} .

Gewässer	Probenahmeort	HCB	α -HCH	γ -HCH
Aare	9 km unterhalb Solothurn	< 0.5	3	3
Aare	3.5 km oberhalb Brugg	0.5	3	2
Aare	3.5 km vor Zuzusammenfluss Rhein	< 0.5	2	2
Thur	9 km vor Rheinmündung	0.5	1	1
Thur	1 km vor Rheinmündung	< 0.5	1	1
Glatt	bei Rheinmündung	0.5	2	2
Glatt	1 km unterhalb Greifensee	< 0.5	2	2
Töss	Rheinmündung	0.5	0.5	1
Dünner	(Aare-Nebenfluss) 3 km unterhalb Balsthal	< 0.5	1	2
Rhone	10 km oberhalb Martigny	< 0.5	4	2
Rhone-Nebenflüsschen	bei Monthey	< 0.5	10	10
Rhone	Aigle	0.5	4	2
Rhone	5 km vor Seemdg.	< 0.5	10	10
Rhein	Zusammenfluss Vorder- und Hinterrhein	< 0.2	0.5	0.2
Rhein	3 km oberhalb Chur	< 0.5	1	0.5
Rhein	Schaffhausen	< 0.5	3	3
Rhein	etwa 20 km oberhalb Zusammenfluss von Aare und Rhein	0.5	3	3

wird HCB im Wasser bevorzugt an Schwebestoffen adsorbiert und durch Sedimentation aus der Wasserphase entfernt [20]. Deshalb liegen die HCB-Konzentrationen in See- und Flußsedimenten etwa einen Faktor 1000 über denen der Wassersäule. In einer neueren Arbeit von Schulte und Mitarbeitern [21] wurde der HCB-Gehalt im Rheinsediment bei Rüdlingen (etwa 12 km unterhalb Schaffhausen) mit 1 ppb angegeben, während der HCB-Gehalt im Rheinwasser bei Schaffhausen 0.5 ppt betrug (vgl. Tab. 1). Die niedrigen HCB-Werte in den untersuchten Gewässern lassen den Schluss zu, dass mit Ausnahme des Rheins oberhalb Village Neuf keine wesentlichen Mengen von HCB-befrachteten Abwässern in die schweizerischen Fließgewässer eingeleitet werden. Die Quellen der erhöhten HCB-Werte im Rhein bei Basel wurde mittels einer Serie von Wasserunter-

suchungen im Gebiet zwischen Klingnau (3 km vor der Mündung der Aare in den Rhein), Koblenz (Rhein, bei der Aaremündung) und Kleinkems (Altrhein, etwa 12 km unterhalb Basel) eingehender untersucht. Die Analysenergebnisse der drei Einzelprobenahmen und der Wochenmischproben von Laufenburg und Village Neuf der gleichen Zeitperiode sind in Abb. 1 dargestellt. Aus dieser geht ein Anstieg der HCB-Konzentration zwischen Wallbach (Schweiz) und Warmbach (BRD) hervor. Dazwischen liegt Rheinfelden, wo sich drei grosse Betriebe der chemischen und metallverarbeitenden Industrie am deutschen Ufer befunden. Die Herkunft und Abwasserfahne mit dem höchsten je gemessenen Wert (100 ppt) bei Märkt (gegenüber Village Neuf) konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden.

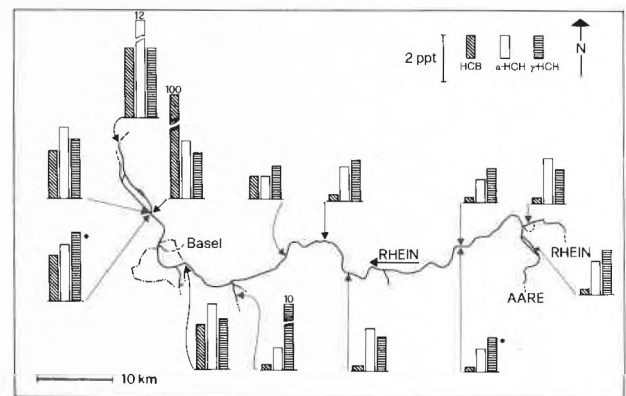


Abb. 1: HCB- und HCH-Konzentrationen in Einzelproben und Wochenmischproben im Rhein zwischen Koblenz und Kleinkems und einigen Zuflüssen (Aare und Ergolz), im Zeitraum 11.-17.5.1981.

Die Einzelprobenresultate stellen Mittelwerte aus drei Probenahmen dar, die im Abstand von drei Tagen erfolgten. Die mit einem Stern versehenen Histogramme sind die Resultate der Wochenmischprobenanalysen.

3.2. Hexachlorbenzol im Boden

3.2.1. Einleitung

Hexachlorbenzol wird im Boden akkumuliert, wobei der Anreicherungsfaktor bei Zuführung als verdünnte wässrige Lösung für einen Boden mit 2% Kohlenstoffgehalt etwa 3000 beträgt [22]. Die Allgegenwart von Hexachlorbenzol bewirkt somit, dass auch an Orten, die weitab der Zivilisation liegen, HCB und ähnliche Verbindungen wie PCB's und DDE nachgewiesen werden können [23]. Kulturpflanzen nehmen bei ihrem Wachstum beträchtliche Anteile der im Boden vorhandenen Organochlorverbindungen auf. So konnten etwa Wallnöfer und Mitarbeiter mit ^{14}C -markiertem HCB zeigen, dass Möhren nach 120 Tagen Wachstum in Erde mit 44 ppb HCB einen Gehalt von 14 ppb HCB aufwiesen [24].

Der Abbau von HCB im Boden ist im Vergleich zu dem von anderen Pflanzenschutzmitteln ein sehr langsamer Prozess: nach Beck und Hansen [25] beträgt die

Tabelle 2: HCB- und HCH-Gehalte in Wochenmischproben und geschätzte Jahresfrachten an HCB von schweizerischen Fließgewässern. Alle Konzentrationen in ppt oder $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$, Jahresfrachten in kg HCB pro Jahr. Die Frachtberechnungen wurden basierend auf dem langjährigen Abflussmittel der betreffenden Station oder aus dem Jahresmittel 1978 der gleichen Station oder der nächstgelegenen durchgeführt. Die Abflussmengen wurden dem Hydrol. Jahrbuch der Schweiz entnommen und sind in $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ angegeben.

Gewässer und Ort	Zeitperiode / Fluss	HC	α -HCH	γ -HCH	Fracht
Rhein, ca. 12 km vor Bodensee	9.-15.2.81 249	0.5	2	1	4
Rhein, 10 km vor Zusammenfluss von Aare und Rhein	9.-15.3.81 491	0.5	3	3	8
Rhein, Laufenburg	11.-17.5.81 1330	0.5	2	3	16
Rhein, ca. 3 km unterhalb der Landesgrenze bei Basel	9.-15.2.81 1027	3	15	15	100
	9.-15.3.81	10	3	2	330
	11.-17.5.81	4	6	5	130
Limmat, Baden	9.-15.3.81 102	0.5	2	2	2
Tessin, 5 km vor Langenseemündung	9.-15.2.81 70	< 0.5	3	2	< 1
Aare, vor Mündung in den Bielersee	9.-15.3.81 199	0.5	2	2	3
Rhone, vor Mündung in den Genfersee	9.-15.2.81 191	< 0.5	2	1	< 3
	9.-15.3.81	< 0.5	2	2	< 3
Rhone, bei der Landesgrenze Kanton Genf	9.-15.3.81 404	0.5	2	2	5

Halbwertszeit von HCB im Boden drei bis sechs Jahre, wobei Abbau Auswaschung und Verdampfung bedeutet, da keine Metabolisierung im Boden nachgewiesen werden konnte [8].

Diese Tatsache soll anhand von zwei Beispielen verdeutlicht werden. In den 70er Jahren wurden Schweizer Glashauskulturen mit Pentachlornitrobenzol, einem Fungizid, behandelt. Nach acht Jahren enthielten diese Böden noch bis 1.6 ppm HCB, die Kulturen (Gemüse und Salate) enthielten Rückstände zwischen 10 und 33 ppb HCB [26].

Ebenfalls in den sechziger Jahren erfolgte in einer Reihe von Gemeinden der welschen Schweiz (Ecoteaux, Palezieux, Maraçon, Oron und weiteren Gemeinden des Kantons Waadt) eine Kontamination von Ackerbauflächen durch eine damals vorschriftsgemässe Ausbringung von HCB als Fungizid mit 12.5 kg Aktivsubstanz pro ha. In der Folge traten massive Kontaminationen von Milch und Käse in diesen Gebieten auf, die bis heute anhalten [27]. Die Böden in diesen Gemeinden wiesen 1973 Rückstände zwischen 0.6 und 1.6 ppm HCB auf, Gras etwa 30 ppb und die Milch der am meisten betroffenen Betriebe enthält noch heute bis zu 80 ppb HCB (Toleranz für die Schweiz: 10 ppb HCB in Vollmilch).

Die Anwendung von Quintozen und Dacthal stellt heute keine Kontaminationsquelle von grösserer Bedeutung dar. Nach einer Umfrage des Bundesamtes für Umweltschutz wurden in der Schweiz im Jahre 1980 etwa 7 t Organochlorfungizide eingesetzt. Da HCB maximal 0.1% dieser Menge ausmachen kann, wurden somit höchstens 7 kg HCB ausgetragen [28]. Mögliche Quellen für den Eintrag von HCB in den Boden sind ferner, nebst dem atmosphärischen Import, die Ausbringung von HCB-haltigem Klärschlamm und Emissionen von Industrie- oder Kehrichtverbrennungsanlagen. In den folgenden Ab-

schnitten sollen die experimentellen Befunde, die Hinweise für die Bedeutung dieser Quellen geben, vorgestellt und diskutiert werden.

3.2.2. HCB-Rückstände in Böden mit geringer Umweltbelastung

Unter Berücksichtigung der obigen Kriterien wurde eine Reihe von Böden analysiert, die Aufschluss über den Wert der globalen Kontamination ergeben sollten. Die Probenahmeorte und gefundenen Konzentrationen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Erwartungsgemäss werden die kleinsten Werte (0.15 ppb) in den Böden aus den Alpen gefunden. Dagegen wiesen gedüngte landwirtschaftliche Böden teilweise wesentlich höhere HCB-Gehalte auf.

Tabelle 3: HCB- und PCB-Rückstände in Böden von wenig belasteten Regionen der Schweiz.

Alle Angaben in ppb oder $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, wobei — nicht bestimmt bedeutet.

Entnahmeort	Kanton	Bemerkungen	Konz. gefunden ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ oder ppb)	
Oberalppass, ca. 2100 m.ü.M.	Uri	Alpweide	0.20	0.7 ppb PCB
Lukmanier 2000 m.ü.M.	Graub.	Alpweide	0.15	0.7 ppb PCB
Pfannenstil	Zürich	Waldlichtung	0.2	-
Bergmeilen	Zürich	Riedland	0.3	-
Maur	Zürich	Wiese, genutzt	0.5	-
Wädenswil	Zürich	Wiese, genutzt	0.4	-
Bergmeilen, Toggwil	Zürich	Acker Mais Hafer	0.5	-
Oberbüren	St. Gall.	Magerwiese	0.15	5.0 ppb PCB

3.2.3. HCB-Rückstände in Klärschlamm

In jüngerer Zeit haben die Probleme mit Gehalten an Schwermetallen und Organochlorverbindungen wie den PCB's in Klärschlamm grössere Aufmerksamkeit erhalten [29,30]. Mangels publizierten Daten über HCB-Rückstände in Schweizer Klärschlämmen wurden Proben aus neun Kläranlagen erhoben und auf HCB untersucht. Die Analysenresultate sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: HCB- und PCB-Rückstände in Klärschlamm von neun schweizerischen Abwasserreinigungsanlagen. Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf den Trockengehalt und sind in ppb oder $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ angegeben.

Anlage	Trockengehalt (%)	HCB	PCB*
Baden	6.4	125	4700
Meilen	3.4	75	5900
Uster	2.3	44	4300
Zürich-Glatt	4.2	48	2900
Zürich-Werdhölzli	5.8	78	2800
Genf-Aire	3.5	46	2900
Biel-Mûra	3.7	14	1900
Gossau-St. Gallen	3.4	11	1200
Fällanden	12.8	6	630

*Gemessen als Arochlor 1260.

Die neun untersuchten Klärschlämme weisen grosse Unterschiede in den HCB- und PCB-Gehalten auf. Die Schlämme der Anlagen Baden, Zürich-Werdhölzli und Meilen weisen die höchsten, die Anlagen Fällanden und Gossau St. Gallen die niedrigsten Werte auf. Dies gilt allgemein auch für die PCB's, wobei die Konzentrationsunterschiede etwa einen Faktor 100 ausmachen. *Burgermeister* und *Taradellas* publizierten vor kürzerer Zeit Resultate der Untersuchung von Klärschlämmen auf PCB's, wobei sich eine recht gute Übereinstimmung bei den parallel untersuchten Schlämmen ergibt [39].

In der Schweiz fallen jährlich etwa 2.5 Millionen t Klärschlamm an. Nimmt man einen Trockengehalt von 5% mit einem Gehalt von 50 ppb HCB an, ergibt dies einen Anfall von 6.25 kg HCB pro Jahr. Dies ist auch ein klares Indiz dafür, dass die Kläranlagen wenig mit HCB-befrachteten Abwässern belastet werden, da etwa 70% der lipophilen und schwerabbaubaren Verbindungen mit geringerer Flüchtigkeit im Klärschlamm zurückgehalten werden [31].

Zur Erfassung der Bodenbelastung durch Klärschlamm Düngung wurden drei Böden des gleichen Typs mit dem darauf gewachsenen Gras aber mit unterschiedlicher Düngung untersucht. Die Standorte können wie folgt charakterisiert werden:*

1. Fettwiese auf Braunerde, seit dreissig Jahren mit

drei bis vier Gaben pro Jahr Klärschlamm gedüngt, Einzelgaben etwa 3.4 t Trockensubstanz pro ha (Klärschlamm ARA Gossau St. Gallen)

2. Fettwiese auf Braunerde. Düngung nur mit Stallmist und Schweinegülle einer nahegelegenen Mästerei

3. Magerwiese auf Braunerde. Keinerlei Düngung, eine Nutzung pro Jahr.

Die Analysenresultate der Boden- und Grünfütteruntersuchungen sind in Tabelle 5 wiedergegeben. Aus den Zahlen geht klar hervor, dass aus der Klärschlamm Düngung mit Gehalten um 10 ppb keine signifikante Bodenbelastung resultiert, wobei die beiden gedüngten Böden etwas höhere HCB-Rückstände als die der Magerwiese aufweisen. Die Unterschiede in den PCB-Gehalten sind wesentlich klarer: Der Gehalt von 50 bis 100 ppb PCB auf Standort 1 ist sehr wahrscheinlich auf die Klärschlammgaben zurückzuführen. Dasselbe gilt auch für die untersuchten Grünfütter.

Tabelle 5: HCB- und PCB-Gehalte in drei Braunerdeböden und Grünfütter mit unterschiedlicher Düngung. Konzentrationsangaben in ppb oder $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Standort	Düngung	Boden		Gras	
		HCB	PCB*	HCB	PCB*
1	30 Jahre Klärschlamm	0.7	75	0.5	25
2	Stalldüngung	0.5	10	0.4	2
3	keine	0.15	5	n.a.	n.a.

*PCB als Arochlor 1260 bestimmt. n.a. bedeutet nicht analysiert

Klärschlamm stellt somit bezüglich Hexachlorbenzol im allgemeinen keine signifikante Quelle für HCB dar, die Bodenbelastung bezüglich der PCB's ist dafür ein ernstes Problem.

3.2.4. Die Bodenbelastung mit HCB durch Emissionen von Kehrrechtverbrennungsanlagen und Industrieanlagen

Die Rauchgase von Kehrrechtverbrennungsanlagen (KVA) enthalten eine grosse Anzahl von Organohalogenverbindungen wie z.B. polychlorierte Benzole, Phenole, Biphenyle, Dibenzop-dioxine und Dibenzofurane [16-18,32]. Diese Verbindungen werden teilweise nicht mit dem Kehrrecht angeliefert, sondern sie werden, wie in Modellpyrolyseversuchen gezeigt werden konnte [33,34], aus anderen chlorierten Inhaltsstoffen des Kehrrechts wie etwa PVC unter den im Verbrennungssofen herrschenden Bedingungen erst gebildet.

Unter den zahlreichen Publikationen gibt es nur wenige, in denen die quantitativen Aspekte der Emission von HCB aus KVA und Immission so dargestellt werden, dass zuverlässige Information über die Bodenbelastung durch solche Anlagen gewonnen werden können. Deshalb wurden die HCB-Rückstände in Böden

* Ich danke Herrn Dr. E. Alther, Flawil, für Probenahme und Charakterisierung der Braunerdeböden.

rings um zwei KVA untersucht, welche relativ isoliert in der Landschaft stehen. Diesem Vorgehen liegt die Annahme zugrunde, dass sich HCB-Immissionen am deutlichsten auf Böden nachweisen lassen, die von den übrigen Bedingungen her nur Hintergrundkonzentrationen aufweisen sollten. Dabei handelt es sich um die Anlagen KVA Zürcher Oberland «KEZO» in Hinwil und um die KVA Mittelthurgau in Müllheim. In dieser Situation kam eine Publikation der Meteorologischen Anstalt Payerne über Emissionen und Immissionen von KVA sehr gelegen, in der unter anderem die Situation bei der Anlage Hinwil eingehend untersucht wurde [35]. Dabei kommt besonders der Einfluss der Topographie und der Windverhältnisse auf die gasförmigen Immissionen rings um die KVA zum Ausdruck.

Die Probenahmeorte und Analysenresultate sind in schematischen Karten der betreffenden Gebiete eingezeichnet worden. Abb. 2 zeigt die Situation bei Hinwil, Abb. 3 die bei der KVA Mittelthurgau. Die Schwerpunkte der gefundenen HCB-Rückstände in den untersuchten Böden korrelieren mit Regionen der intensivsten Kontakte der KVA-Rauchfahne mit dem Boden, bedingt durch die im Mittelland vorherrschenden Windrichtungen [35]. Dies legt den Schluss nah, dass die gemessenen HCB-Rückstände aus den HCB-Emissionen der beiden KVA stammen.

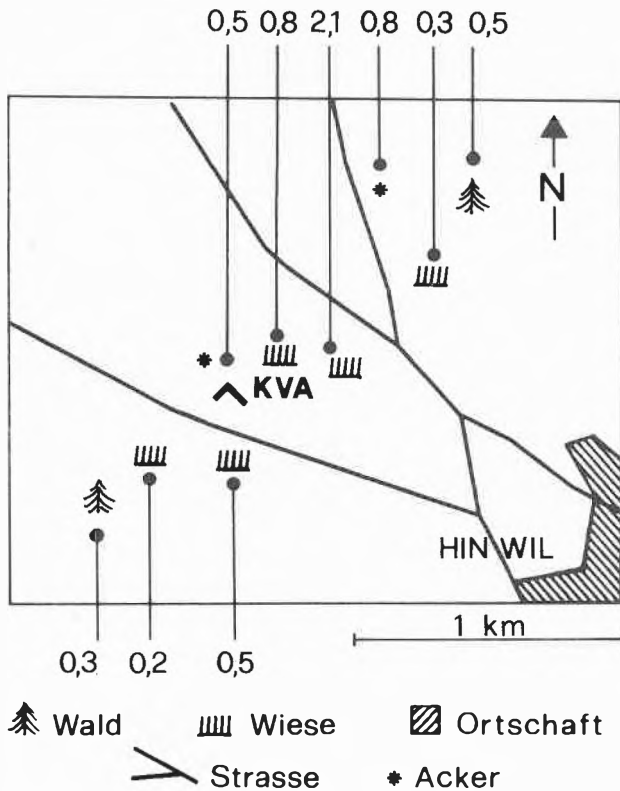


Abb. 2: HCB-Rückstände im Boden bei der Kehrichtverbrennungsanlage Hinwil. Alle Angaben in ppb. Die Signaturen beziehen sich auf den Boden beim Probenahmeort, z.B. Waldboden oder Ackerboden.

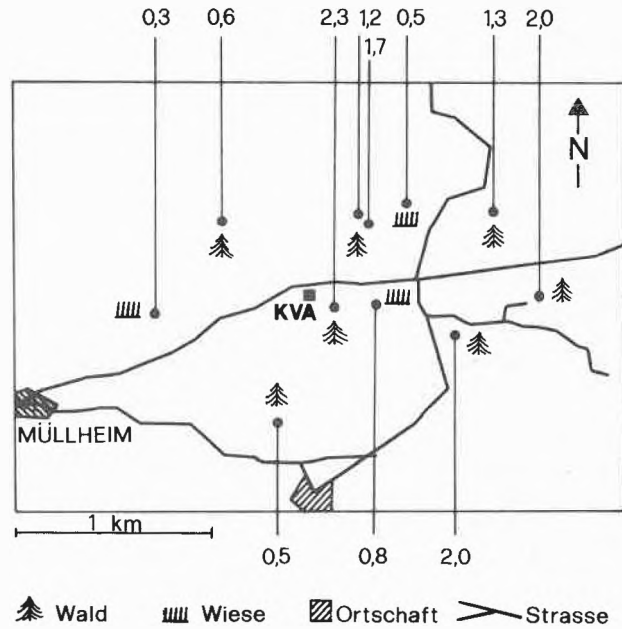


Abb. 3: HCB-Rückstände im Boden bei der Kehrichtverbrennungsanlage Müllheim. Alle Angaben in ppb. Die Signaturen beziehen sich auf den Boden beim Probenahmeort, z.B. Waldboden oder Wiese.

Eine quantitative Beurteilung der Resultate ist nicht einfach: die Maximalwerte liegen mit etwa 3 ppb 10-fach höher als die Hintergrundwerte, sind aber noch im Bereich der Rückstände von landwirtschaftlich genutzten Flächen. Die Kaminhöhen der KVA müssen jedoch so ausgelegt sein, dass der Kontakt der Rauchfahne mit dem Boden minimal wird (vgl. die Richtlinien des Eidgen. Dep. des Innern über Mindesthöhe von Kaminen, 2.7.1980). Da HCB bei Raumtemperatur vergleichbar gasförmig und partikulär adsorbiert in der Atmosphäre vorhanden ist [36], dürfte nur ein Teil des emittierten HCB in der Umgebung der KVA immobilisiert werden. Der andere Teil wird vermutlich mit dem Wind weiter verfrachtet. Im nachfolgenden Unterkapitel wird das Ausmass der HCB-Emissionen abgeschätzt.

Tabelle 6: HCB- und PCB-Rückstände in Erdproben aus diversen Regionen der Schweiz mit Exposition zu HCB-Immissionen. Alle Angaben in ppb oder ng pro kg.

Ort und Lage	HCB gefunden	PCB gefunden
Baden, bewaldeter Hang, ca. 180 m südlich Kamin KVA	0.8	-
Hagenholz Zürich, Wiese 165 m östlich Kamin KVA	0.8	-
Horgen, Waldrand, ca. 165 m östlich Kamin KVA	3	300
Rheinfelden, Wiesland bei der Rylust	50	300

Die Analysenergebnisse von einigen Einzelmessungen von Böden im Emissionsbereich von Kehrrechtverbrennungs- und anderen Anlagen sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Die Erde aus Rheinfeldern weist mit 50 ppb den höchsten Wert aller untersuchten Böden auf. Als Quelle kommt hier eine der am deutschen Ufer ansässigen Firmen in Frage. Im Boden bei Horgen ist vor allem der hohe Gehalt an PCB's erwähnenswert, der mit 300 ppb etwa 10-fach über den Gehalten der Bodenproben aus Hinwil und Müllheim liegt.

3.2.5. Die Verbrennung von kommunalen Abfällen als Quelle von HCB

Die Literatur zu diesem Thema ist wenig ergiebig und teilweise widersprüchlich. *Bjørseth* [37] bestimmte den Ausstoss von chlorierten Verbindungen zu einem kg pro Jahr und Anlage, während andere für die polychlorierten Dioxine und Dibenzofurane allein solche Mengen fanden [38]. Die chlorierten Benzole und Biphenyle gelten als Vorläufer der Dioxine und Dibenzofurane und sind thermisch zudem wesentlich stabiler [33,39], so dass die Angabe von *Bjørseth* mit grosser Wahrscheinlichkeit zu tief liegt. Ein Teil dieser Unsicherheit in der Beurteilung solcher Emissionen mag auch in den Schwierigkeiten einer korrekten Probenahme im Rauchgasstrom einer KVA liegen. So konnten *Hutzinger* und Mitarbeiter bei einer solchen Probenahme 500 g HCB, welche in den Verbrennungsofen gegeben worden waren, im Rauchgasstrom nicht nachweisen [40], obschon die Zersetzungstemperatur von HCB noch wesentlich oberhalb der zur Zeit herrschenden Ofentemperatur liegt.

In den Jahren 1978 und 1979 führte die Eidgenössische Materialprüfungsanstalt (EMPA) Dübendorf Probenahmen an verschiedenen Schweizer KVA durch. Die Proben umfassten unter anderem Rauchgaskondensate und Elektrofilteraschen, welche teilweise später für die Analyse auf HCB zur Verfügung standen*. Die Kondensate weisen einen Gehalt von etwa 10 ppt HCB auf, die Elektrofilteraschen enthalten im Mittel 5 ppm HCB.

Es wurde versucht, mit drei prinzipiell verschiedenen Ansätzen die Emission von HCB aus KVA abzuschätzen. Diese Modelle können hier nur in Stichworten charakterisiert werden.

- Abschätzen der Emission von zwei KVA aufgrund der analytisch bestimmten HCB-Konzentrationen in Bodenproben aus der Umgebung.
- Abschätzen der im Rauchgas vorhandenen HCB-Menge aufgrund der in fünf Kondensatproben von drei KVA bestimmten Konzentrationen und des Dampfdruckes von HCB [41].
- Abschätzen der Verteilung von HCB zwischen Rauchgas und Elektrofilterasche, ausgehend von der

analytisch bestimmten HCB-Konzentration in dieser Asche von drei KVA unter der Annahme, dass sich HCB ähnlich verhält wie Tetrachlordioxin [38].

Nimmt man an, dass sich die für einzelne Anlagen geschätzten Emissionsmengen auf den gesamten in der Schweiz verbrannten Haushaltkehrrecht (1.6.10⁶ t pro Jahr [42]) übertragen lassen, ergibt sich eine Gesamtemission von einigen t HCB. Auch wenn diese Abschätzungen mit mancherlei Unsicherheiten, sowohl auf der Seite der physikalisch-chemischen Beziehungen und in Bezug auf die Extrapolation auf die Gesamtmenge Kehrrecht behaftet sind, dürften Kehrrechtverbrennungsanlagen die bedeutendste Quelle für HCB in der Schweiz darstellen. Eine genauere Abklärung durch direkte Emissionsmessungen drängt sich hier auf.

3.2.6. HCB und andere chlorierte Verbindungen in Futtermitteln für die Tierproduktion

In verschiedenen Publikationen wird auf Rückstände von HCB und anderen chlorierten Verbindungen in Futtermitteln für Tiermast und Legehennen hingewiesen [38]. Die Bedeutung solcher Kontamination liegt darin, dass sie sehr direkt in die Nahrungskette eingehen und teilweise via Stalldüngung in den Boden gelangen. In Zusammenarbeit mit der Eidgenössischen Forschungsanstalt für viehwirtschaftliche Produktion (Posieux), wurden 30 Futtermittelproben, welche den Schweizer Futtermittelmarkt repräsentieren (Schweine-, Milchvieh- und Legehennenfutter), auf Rückstände von chlorierten Verbindungen untersucht*. Methode und detaillierte Resultate sollen anderweitig publiziert werden, die wichtigsten Resultate lassen sich jedoch wie folgt zusammenfassen.

Der mittlere Gehalt an HCB liegt mit 0.5 ppb um mehr als eine Zehnerpotenz unterhalb der Toleranz der futtermittelrechtlichen Vorschriften der Europäischen Gemeinschaft (Ausgabe 11.79), wo für Alleinfuttermittel ein Höchstgehalt von 20 ppb festgelegt ist. Weitaus häufiger werden höhere Gehalte an Lindan festgestellt (3 bis 9 ppb), die aber in keinem Fall die Toleranz von 100 ppb übertreffen. In einem Fall wurde ein hoher Gehalt an PCB's nachgewiesen (80 ppb), während sonst die Gehalte bei weniger als 5 ppb (Nachweisgrenze) liegen.

Trotz den grossen Mengen Futtermittel, die in der Schweiz umgesetzt werden (total aller Sektoren etwa 8. 10⁵ t pro Jahr) [43], scheinen Futtermittel dank ihrem geringen Gehalt an HCB wenig zur Belastung von Fleisch und Eiern mit HCB beizutragen.

4. Zusammenfassung

Hexachlorbenzol, eine durch die globale Kontamination ubiquitäre Verbindung, weist ein sehr negatives Umweltverhalten auf. In dieser Arbeit wird über das

* Ich danke Herrn Dr. *Banholzer* EMPA Dübendorf, für die Überlassung der Flugasche- und Rauchgaskondensatproben.

* Ich danke Herrn Dr. *Morel* und Herrn Dr. *Rihs* (FAG, Posieux) für die Beschaffung der Futtermittelproben.

Ausmass der Umweltkontamination mit HCB in der Schweiz berichtet (Wasser, Boden) und es werden noch bestehende Quellen von HCB aufgezeigt. In abnehmender Wichtigkeit sind dies: Kehrrichtverbrennungsanlagen (Schätzung einige t HCB pro Jahr und Gesamtschweiz), Abwassereinleitungen in den Rhein (Rheinfeldern bis unterhalb Basel-Stadt) Schätzung etwa 100 bis 300 kg HCB pro Jahr, HCB als Verunreinigung in Organochlorfungiziden maximal 7 kg pro Jahr, HCB in Klärschlamm etwa 6 kg, HCB in Futtermitteln etwa 400 g. Offenbar hat die Verbotsverordnung aus dem Jahr 1971 gewirkt. HCB-Rückstände in Lebensmitteln scheinen ihre Ursache wenigstens teilweise in einer verbreiteten Kontamination von landwirtschaftlich genutzten Böden zu haben. Diese Kontamination wird nur sehr langsam abgebaut.

Dank

Diese Publikation basiert auf Messungen aus einer Auftragsarbeit, die für das Bundesamt für Umweltschutz (BUS) an der Forschungsanstalt Wädenswil (FAW) erarbeitet wurde. Es ist mir ein grosses Bedürfnis, den Herren Dr. Ch. Rentsch (BUS) und Dr. H.-P. Bosshardt (FAW) für die gute Zusammenarbeit und die vielen anregenden Diskussionen herzlich zu danken. Ebenso bin ich Herrn Dr. H.-R. Buser (FAW) für seine Beratung in den Fragen der Rückstandsanalytik und für die GC/MS-Arbeiten zu grossem Dank verpflichtet.



Markus D. Müller

Die akademische Ausbildung begann nach der Eidgenössischen Matura mit dem Studium der Chemie an der ETH Zürich, wo der Autor mit einer Diplomarbeit in Farbstoffchemie abschloss. Bei seiner Promotionsarbeit über die massenspektrometrische Identifikation von Naturstoffen machte er sich mit den vielfältigen Möglichkeiten der Gaschromatographie und der Kopplung GC/MS vertraut, was sich auch in einigen Publikationen auf diesem Gebiet niederschlug. Seit dem Verlassen der Hochschule arbeitet M. Müller an angewandten Forschungsprojekten des Bundesamtes für Umweltschutz mit Arbeitsplatz in Wädenswil. Der Autor ist Mitglied des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.

Referenzen

- 1 IARC Monographs, Volume 20, p. 155 ff, Int. Agency for Research on Cancer, Lyon 1979
- 2 P. Lu und R.L. Metcalf: Environ. Health Perspectives 10, 269 (1975).
- 3 L. Fieser und M. Fieser: Organic Chemistry, 3rd edition, D.C. Heath Boston 1956.
- 4 J.R. Plimmer und U.I. Klingebiel: J. Agric. Food Chem., 24, 721 (1976).
- 5 L. Fishbein: Sc. Total Environ. 11, 259 (1979).
- 6 A.R. Isensee, E.R. Holden und E.A. Woolson: J. Agric. Food Chem. 24, 1210 (1976).
- 7 J.R.P. Cabral, T. Mollner, F. Raitano und P. Shubik: Int. J. Cancer 23, 47 (1979) und gleiche Autoren in Nature 269, 510 (1977), (beide zitiert nach [1]).
- 8 E. Heinisch: Sitzungsberichte der Akad. der Wissenschaften der DDR, Akademie-Verlag Berlin, 1978.
- 9 K. Rozman, W. Müller, M. Jatropoulos, F. Coulston und F. Korte: Chemosphere 5, 289 (1975).
- 10 Bewilligungsaufgabe, FAW Wädenswil.
- 11 Verordnung des Bundesrates über verbotene giftige Stoffe, Bern 23.12.71.
- 12 B. Zimmerli, R. Gerber und B. Marek: Chimia 35, 258 (1981).
- 13 B. Zimmerli und B. Marek: Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg. 64, 459 (1973).
- 14 M.R. Schüpbach und H. Egli: Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg. 70, 4 (1979).
- 15 Berichte über Rheinwasseruntersuchungen, Kant. Labor der Stadt Basel, div. Jahre.
- 16 E.S. Lahaniatis, H. Parlar und F. Korte: Chemosphere 6, 11 (1977).
- 17 H.R. Buser und H.-P. Bosshardt: Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg. 69, 191 (1977).
- 18 J.W.A. Lustenhower, K. Olie und O. Hutzinger: Chemosphere 9, 501 (1980).
- 19 Umweltschutzchemikalien, Prüfung und Bewertung von Stoffen auf ihre Ungefährlichkeit im Sinne des neuen Chemikaliengesetzes, Umweltbundesamt, Berlin 1980.
- 20 R.P. Schwarzenbach und J. Westall: Environ. Sci. Technol. 15, 1360 (1981).
- 21 E. Schulte, L. Acker und R. Malisch: Chem. Ztg. 105, 187 (1981).
- 22 E.E. Kenaga: Ecotox. Environ. Safety 4, 26 (1980).
- 23 M. Oehme und H. Stray: Fresenius Z. Anal. Chem. 311, 665 (1982).
- 24 P. Wallnöfer und M. Königer: Nachrichtenbl. Dtsch. Pflanzenschutzdienst (Berlin) 26, 54 (1974).
- 25 J. Beck und K.E. Hansen: Pestic. Sci. 5, 41 (1974).
- 26 M. Cerny: Zentrallabor Migros Genossenschaftsbund, Zürich, Persönliche Mitteilung.
- 27 Jahresberichte des Laboratoire Cantonale de Vaud, Lausanne, div. Jahre.
- 28 Ch. Rentsch: Bundesamt für Umweltschutz, Bern. Persönliche Mitteilung.
- 29 C. Schweizer und J. Taradellas: Chimia 34, 509 (1980).
- 30 J. Taradellas und G. Burgermeister: Les PCB en Suisse, EPFL Lausanne, Publikation IGE Nr. 8, 1980.
- 31 C.A. Matter-Müller: Diss. ETH Nr. 6403, Zürich 1979.
- 32 B. Ahling und A. Lindskog: Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Proc. Workshop Rome 1980, Pergamon Press 1982, S. 215.
- 33 H.R. Buser: Chemosphere 6, 415 (1979).
- 34 E.S. Lahaniatis, D. Bieniek, L. Vollner und F. Korte: Chemosphere 10, 935 (1981).
- 35 P. Jeannot: Etude et evaluation des emissions et immissions dues à des usines d'incinerations d'ordures, Schweizerische Meteorologische Anstalt Payerne, 1974.
- 36 R.T. Li, J.L. Spigarelli und J.E. Going: Sampling and Analysis of Selected Toxic Substances, Task 1A - Hexachlorobenzene. EPA 560/6-76/001, U.S. EPA, Office of Toxic Substances, Report Nr. 253794, Washington 1976.

- 37 *A. Bjørseth*: Utslipp ved forbrenning under ulike betingelser, Rapport Nr. 751010-2 Sentralinstituttet for industriell forskning Oslo, 1978, zitiert nach dem Rapport Utslipp og forekomst av Heksaklorobensen i Norge, von B. Ottar, J.M. Petersen und A. Semb, Norw. Luftforschungsinstitut, Lillestrøm 1980.
- 38 *A. Cavallero, G. Bandi, G. Invernizzi, L. Luciani, E. Mongini* und *A. Gorni*: Chemosphere 9, 611 (1980).
- 39 *H.-R. Buser*: Chemosphere 6, 415 (1979).
- 40 *J.W.A. Lustenhower, K. Olie* und *O. Hutzinger*: Endrapport Abfallverbrennung M 73, Amsterdam 1980. (Zuhanden des holländischen Umweltministeriums).
- 41 *Ch. Rentsch*: Bundesamt für Umweltschutz, Bern. Persönliche Mitteilung.
- 42 Kommunale Abfallentsorgung in der Schweiz, Bundesamt für Umweltschutz Bern, 1980.
- 43 Jahresbericht des Verbandes Schweizerischer Futtermittelfabrikanten (VSF) Zollikofen 1981.

Neues aus Wissenschaft und Technik

Bundesrat Hürlimann zum Forschungsgesetz

Anlässlich der Jahresversammlung der SGG sprach der Vorsteher des Eidgenössischen Departementes des Innern, Bundesrat Dr. Hans Hürlimann zum Bundesgesetz über die Forschung. Wir geben im folgenden Auszüge aus seiner Rede wieder.

Das Forschungsgesetz «ist unter verschiedenen Aspekten für die Zukunft Ihrer Gesellschaft von erheblicher Bedeutung. Seit vielen Jahren war es eines Ihrer Anliegen, dass die Mittel, die Ihnen der Bund zur Erfüllung Ihrer wissenschaftlichen Aufgaben zur Verfügung stellt, sich auf eine gesetzliche Grundlage stützen können. Mit der Annahme des Forschungsgesetzes wird dieses berechtigte Postulat seine Erfüllung finden... Gerne benütze ich an dieser Stelle die Gelegenheit, der Schweizerischen Geisteswissenschaftlichen Gesellschaft, ihrem Präsidenten und ihrem Generalsekretär sehr zu danken für die Unterstützung, die sie uns bei der Vorbereitung der Vorlage gewährten. Sie war für uns ermutigend und wertvoll.

Das Gesetz bedeutet zweifellos eine höchst bedeutsame Etappe in der schweizerischen Forschungsförderung. Es schafft, aufbauend auf den gewachsenen historischen Strukturen, die Grundlage für eine umfassende koordinierte und vorausschauende Forschungspolitik. Sein wesentliches Ziel ist es, durch eine gut durchdachte Planung und Koordination sicherzustellen, dass bei der Vielzahl der Bedürfnisse die nur beschränkt vorhandenen Mittel so eingesetzt werden, dass eine ausgewogene Entwicklung der Forschung gewährleistet bleibt, dass Forschungseinrichtungen und Kapazitäten für Bereiche zur Verfügung stehen, die für uns absolut lebensnotwendig sind, und dass die hohe Qualität der wissenschaftlichen Forschung unseres Landes erhalten und ausgebaut wird.

Staatlich angeordnete Planung und Koordination wecken in unserer freiheitlichen Gesellschaft freilich instinktiv Argwohn. Lassen Sie mich deshalb festhalten, dass es auf keinen Fall darum geht, den unantastbaren Freiraum, den der Forscher für seine kreative Arbeit braucht, irgendwie einzuengen. Im Forschungsgesetz geht es deshalb nicht um die Planung der einzelnen Forschungsprojekte, sondern um eine Planung und Koordination der forschungsfördernden Massnahmen. Wir sind... insbesondere bei der Festlegung der Ziele der Forschungspolitik und Forschungsförderung... auf die Mitwirkung möglichst vieler der unmittelbar Betroffenen angewiesen. Nichts wäre verfehlter, wenn Verwaltung und Bundesrat gleichsam in eigener Kompetenz eine Forschungspolitik entwerfen würden. Es war deshalb eines unserer primären Anliegen, das Planungs- und Koordinationsinstrumentarium so zu gestalten, dass alle unmittelbar Interessierten möglichst frühzeitig in den Entscheidungsprozess einbezogen werden. Dies setzt aber auf Seiten der Wissenschaftler entsprechend repräsentative Organisationen voraus, die die Anliegen der Wissenschaftler formulieren und zum Ausdruck bringen können. Nur so ist ein wirksamer Dialog möglich. Ich freue mich festzustellen, dass der Bund in Ihrer Gesellschaft für den Bereich der Geisteswissenschaften seit Jahrzehnten einen solchen Partner besitzt, der dank des Zusammenwirkens bedeutender Fachgesell-

schaften mit der entsprechenden Autorität auftreten kann. Unser Konzept der Forschungsförderung setzt aber auch voraus, dass sich im Rahmen unseres Milizsystems Wissenschaftler für die Wahrnehmung der vielfältigen Mitwirkungsmöglichkeiten auf den verschiedensten Stufen zur Verfügung stellen. Ich hoffe und möchte Sie darum bitten, dass Sie sich diesen Aufgaben, von denen ich weiss, dass sie nicht immer dankbar sind, auch in Zukunft nicht verschliessen.

...Die Forschung hat heute mit einer Vielzahl von Problemen zu kämpfen. Sie kann nicht mehr mit jener praktisch vorbehaltlosen Zustimmung in der breiten Öffentlichkeit rechnen, die vor wenigen Jahrzehnten noch vielfach üblich war... Rationalität als Erkenntnis- und Lebensform stossen... bei vielen Menschen auf wachsende Skepsis. Die Forschung muss deshalb ihren Nutzen für die Gesellschaft stärker und differenzierter rechtfertigen als auch schon, wenn sie ihren Platz im Widerstreit zu anderen Interessen, die ebenfalls öffentliche Förderung beanspruchen, behalten will. Wir sind davon überzeugt, dass mit dem neuen Forschungsgesetz eine gute Grundlage geschaffen wird, um die berechtigten Ansprüche der Forschung im Rahmen der Bundesaufgaben besser und wirksamer abzustützen...

Die gesteigerte Verantwortung für die Zukunft unseres Landes wird der Forscher meiner Überzeugung nach aber nur wahrnehmen können, wenn er stets auch die Erfahrung der Geschichte mit berücksichtigt. Ihre gleich beginnende Veranstaltung ist der Frage gewidmet: «Hat Geschichte Sinn?» Es wäre vermessen, den Ausführungen der Referenten, die weit berufener sind, vorgreifen zu wollen. Gestatten Sie mir aber, mit dem Hinweis zu schliessen, dass für mich persönlich immer feststand: Wenn wir die Vergangenheit zerstören, zerstören wir auch die Zukunft. Oder wie Simone Weil formulierte: «Einen Gegensatz zu schaffen zwischen der Zukunft und der Vergangenheit ist sinnlos. Die Zukunft bringt uns nichts, sie gibt uns nichts. Wir sind es, die ihr alles geben müssen, um sie zu bauen. Aber zum Geben muss man besitzen, und wir besitzen kein anderes Leben, keine andere Kraft als den Reichtum der Vergangenheit.»

SNG

International Energy Agency Reports Coal Will Provide Greatest Share of New Energy for Industrial Nations by 1990

Coal could supply 44 percent of the forecast growth in total energy requirements between 1980 and 1990, according to the first Review of Coal Prospects and Policies in IEA Member Countries released today.

This growth would require an increase in actual coal consumption of about 500 million tons from 1980 to 1990. The additional amount of coal is equivalent to 347 million tons of crude oil, almost as much as current oil output from Saudi Arabia. By 1990 coal

would account for 27% of total energy use, compared with 22% in 1980.

The report points out that for this growth to be realized, coal must maintain a clear economic advantage compared to oil and Member governments must continue to implement policies that support increased coal use, production and trade in order to minimize the security risks of excessive dependence on oil.

The report indicates that growth in coal demand in IEA countries over the next decade is expected to come principally from the industrial and electricity sectors.

Major current uncertainties are on the demand side, according to the report, because of:

- low projections of future electricity demand growth due to continuing low economic growth and improving efficiency;
- low economic growth which particularly affects investment in new coal-fired plant and equipment;
- recent fluctuations in world oil prices, which have, in certain instances, lessened the very strong competitive advantage coal enjoyed and have heightened uncertainty about the future evolution of coal prices in relation to competing fuels;
- concern about the environmental impact of using coal, the costs of complying with environmental standards, and uncertainty as to whether these standards will change.

The report also indicates that achieving current environmental standards is not incompatible with increased use of coal but that governments, in cooperation with industry, must ensure that regulatory frameworks allow environmental standards to be met at minimum cost.

IEA

Selen — ein lebensnotwendiger Inhaltsstoff des Trinkwassers

In der Trinkwasserverordnung der BRD von 1975 wurde für Selen, einem sehr seltenen, in gewisser Beziehung dem Schwefel ähnlichen chemischen Element, ein sehr niedriger Grenzwert von 0,008 mg/l angesetzt, weil ihm zwei ältere tierexperimentelle Arbeiten eine krebserzeugende Wirkung zugeschrieben. In unserem Trinkwasser ist Selen im übrigen normalerweise nur in geringsten Spuren enthalten. In einigen neueren Untersuchungen ist nun aber gefunden worden, dass die tumorauslösende Wirkung von chemischen krebserzeugenden Stoffen erniedrigt wird, wenn gleichzeitig Selen zugegen ist. Auf der Jahrestagung 1982 der Fachgruppe «Wasserchemie» der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) berichtete Privatdozent Dr. F. Schweinsberg, Universität Tübingen, über eigene Experimente zum Einfluss von Selen auf kanzerogene Wirkung von N-Nitrosoverbindungen. Diese Untersuchungen und auch epidemiologische Erhebungen geben gleichfalls Hinweise dafür, dass die Tumorfrequenz negativ mit der Selenaufnahme über die Nahrung korreliert, d.h., dass Selen auch in diesem Fall nicht das Auftreten von Krebs begünstigt, sondern es verringert.

Darüber hinaus ist bereits seit einiger Zeit bekannt, dass Selen für verschiedene Tierarten ein essentielles, also lebensnotwendiges Spurenelement ist. Nach neueren Erkenntnissen kann nunmehr als gesichert gelten, dass auch der Mensch geringe Mengen an Selen benötigt, da es als Bestandteil lebenswichtiger Fermente nachgewiesen worden ist.

Die Frage, die sich deshalb stellt, ist nicht, die Selenaufnahme so niedrig wie möglich zu halten, sondern welche Mengen von Menschen aufgenommen werden sollen. Zu ihrer Beantwortung können nach Schweinsberg folgende Hinweise dienen:

1. In einem Gebiet im US-Staat Colorado wird Trinkwasser mit einem Selengehalt von 0,05 bis 0,5 mg/l seit Jahren getrunken, ohne dass Gesundheitsschäden bekannt geworden sind.
2. Zur Prophylaxe einer Selenmangelkrankung, die in China auftritt («Keshan-Disease»), wurde an Erwachsene eine tägliche Dosis von 0,4 mg Selen ohne negative Auswirkungen auf die Gesundheit appliziert.

3. Die sehr kritische Food and Drug Administration (FDA) hat für die USA dem Verkauf von Tabletten zugestimmt, die 0,05 mg Selen enthalten.

Es scheint deshalb dringend geboten, den Grenzwert für Selen im Trinkwasser neu zu überdenken. Ein Wert von 0,05 mg/l erscheint nach Schweinsberg adäquat.

GDCh

Papierveredelung mittels Elektronenstrahlen

Wie ein kürzlich veröffentlichter Bericht des Oesterreichischen Forschungszentrums Seibersdorf beschreibt, bietet die Anwendung der Elektronenstrahlhärtung im Bereich der Papierveredelung, speziell der Papierbeschichtung, des Metallisierens, des Kaschierens und weiterer Produktionsvorgänge, gegenüber konventionellen Veredelungstechniken eine ganze Reihe auffälliger Vorteile. Diese lassen sich mit den folgenden Schlagworten umreißen: Geringer Energiebedarf, keine Wärmebelastung des Produktes, hohe Umweltfreundlichkeit durch lösungsmittelfreies Arbeiten, sehr hohe Produktionsgeschwindigkeit dank Aushärten in Sekundenbruchteilen, Qualitätsverbesserungen des Produktes, sofortige Verfügbarkeit und Abschaltbarkeit der Anlage und somit Wegfall von Zeit- und Materialverlusten bei Produktionsunterbrüchen, geringer Raumbedarf der Anlage.

SV4

Neue Druckschriften

Die «Lastesel» der ETH Zürich

Bericht über die Computeranwendungen 1981 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich.

Kürzlich ist, herausgegeben von der Computerkommission der ETH Zürich, der über 200seitige Bericht über den Einsatz der Rechenanlagen der ETH Zürich im vergangenen Jahr erschienen. Im Vorwort zum Bericht, der zum Preis von Fr. 20.— beim *Institut für Informatik der ETH Zürich* bezogen werden kann, erläutert der Präsident der Computerkommission, Prof. Dr. Alfred Bauder, den Zweck der Publikation: In kurzen Berichten stellen die Institute der ETH und weitere Benutzer anhand ausgewählter Beispiele *Computeranwendungen* aus ihrem Bereich vor. Das Spektrum der an der ETH Zürich eingesetzten Computer reicht von den Mikroprozessoren über die Mini- und Midirechner bis zu den Rechenanlagen im Zentrum für Interaktives Rechnen (ZIR) und am Rechenzentrum (RZETH). Da heute an der ETH Zürich über 1500 Mitarbeiter in der Forschung auf den Computer angewiesen sind und diesen auch intensiv anwenden, ist es für neue Anwender äusserst interessant, Kontakte zu Spezialisten knüpfen zu können, welche bereits schwierige Probleme auf dem Computer gelöst haben. Diese Kontaktaufnahme wird durch den soeben veröffentlichten Katalog wesentlich erleichtert.

PM-ETH

«Die Schweizer Chemie in Zahlen» — Ausgabe 1982

Welches sind die Spezialitäten der Schweizer Chemie, wo werden sie hergestellt und in wievielen Betrieben? Wieviele Beschäftigte hat die Chemie, in welchen Kantonen arbeiten sie und wie gross sind die Chemiebetriebe? Diese und viele andere Fragen beantworten die soeben erschienene, 15-seitige Broschüre «Die Schweizer Chemie in Zahlen», Ausgabe 1982. 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 328, 8035 Zürich, (Tel. 01/363 10 30) kostenlos beziehen.

Vorlesungs-Programm der ETH Zürich erschienen

Vor kurzem ist das über 300seitige Semesterprogramm der ETH Zürich für das Wintersemester 1982/83 erschienen. Es enthält neben der Übersicht über die Vorlesungen und Übungen der ETH ein ausführliches Adressverzeichnis der Institute, Laboratorien, Annexanstalten, Dozenten und Hochschulbehörden. Es kann zum Preis von Fr. 5.— bei der Rektoratskanzlei der ETH, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, bezogen werden.

Welt-Energieausblick

(Eine Studie des IEA-Sekretariates)

In der vom IEA-Sekretariat veröffentlichten Studie werden Projektionen für die Energie- und Ölnachfrage bis 1990 und bis zum Jahre 2000 im Rahmen mehrerer Szenarien aufgestellt, aus denen hervorgeht, dass die mittel- und langfristigen Grundtendenzen der Nachfrage in der gegenwärtigen Ölüberschussituation nicht zum Ausdruck kommen.

Die Druckschrift kann bestellt werden:

International Energy Agency, OECD, Publications Office, 2, rue André-Pascal, 75775 Paris Cedex 16, France

Control of Chemicals in importing countries

Proceedings of the seminar on the control of chemicals in importing countries (Dubrovnik, 22-25 April 1981)

OECD, Publications Office, 2 rue André-Pascal, 75775 Paris Cedex 16, France

Korrigenda:

In der Arbeit von G. Crawack, CHIMIA 36 (1982) Nr. 9, p. 355, ist die Tabelle 3 nicht korrekt. Sie ist gemäss der nachfolgend abgedruckten Darstellung zu korrigieren.

Tabelle 3: Farbpapier-Verarbeitung, Badfolge

Pa/60 (für MCN-111, Typ 7 Papier)	85-Dreibad (für MCN-312 und 317-Papiere)	Ektaprint + 3 (für RC-30, RC-37, RC-47 und RC-74)	Ektaprint + 2 (für RC-74 Papier)	Ektaprint R oder R-14 Prozeß (für Farb- umkehrpapiere; RC-14 Umkehrpapier)
Farbentwicklerbad	Farbentwicklerbad	Farbentwicklerbad	Farbentwicklerbad	Erstentwicklung
Wässerung	Wässerung	Wässerung	Bleichfixierbad	Wässerung
Stoppfixierbad	Bleichfixierbad	Bleichfixierbad	Wässerung*	Umkehrbelichtung
Wässerung	Wässerung	Wässerung		Farbentwicklung oder Zweitentwicklung
Bleichfixierbad	Stabilisator- oder Schlußbad	Stabilisatorbad		
Wässerung				Bleichfixierbad
Stabilisatorbad				

RC = Resin Coated (kunstharzbeschichtete Papiere und MCN = Papiere für Maskierte Color Negative

* ja nach Maschinentyp Wässerung oder Stabilisatorbad

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Chronik

Dr. Max-Lüthi-Medaille des SChV für den Verlag Sauerländer Aarau



Aus Anlass der 175-Jahrfeier des Verlages Sauerländer Aarau beschloss der Vorstand des Schweizerischen Chemiker Verbandes die Ueberreichung der in Erinnerung an den verstorbenen Ehrenpräsidenten Dr. Max Lüthi 1980 neu geschaffenen Auszeichnung.

Die Firma Sauerländer hat nicht nur grosse Verdienste als Schweizerischer Verleger eines umfassenden Sortimentes von Lehrbüchern und Monographien aus dem Gebiet der Chemie, sondern, und dies vor allem, als Partner des SChV bei der Herausgabe der

Chimia. Seit der Gründung dieser Monatschrift des SChV, am 19. Oktober 1946, wird diese in der Offizin Sauerländer in Aarau gedruckt.

Dr. Paul Rhyner, Präsident des SChV, hat die Uebergabe der Medaille an Herrn Hans Christof Sauerländer, Verantwortlicher des Unternehmens in der sechsten Generation, mit folgenden Worten begleitet:

«Ich möchte im Namen des Chemiker-Verbandes Ihnen und damit Ihrer Firma die besten Wünsche für eine weitere fruchtbare Entwicklung entbieten.

Der Chemiker-Verband erfreut sich einer jahrelangen guten Zusammenarbeit mit Ihrem Unternehmen und man darf wohl sagen, dass Ihre wie meine Vorgänger es verstanden haben, gemeinsame Interessen zum Wohle beider Partner zu entwickeln.

Es darf Sie mit grossem Stolz erfüllen, auch in der heutigen Zeit an der Spitze eines 175-jährigen blühenden Familienunternehmens zu wirken. Für mich ist es eine Freude, feststellen zu können, dass zu erwarten ist, dass unsere Zusammenarbeit nicht weniger fruchtbar im Geschehen ihres Unternehmens und in der Tätigkeit des Chemiker-Verbandes sein wird, als das bisher der Fall war.

In Anbetracht der langjährigen Zusammenarbeit zwischen Ihrem Verlag und dem Verband hat der Vorstand beschlossen, dem Verlag Sauerländer zum 175-jährigen Bestehen mit diese Medaille zu überreichen. Damit soll die Verbundenheit mit Ihrem Hause in der Vergangenheit ebenso symbolisiert sein wie die Hoffnung auf viele weitere Jahre erfolgreicher Zusammenarbeit.»

HPS

Ehrungen

Nobelpreise 1982

Physik

Der Nobelpreis für Physik ist dem Amerikaner *Kenneth G. Wilson* für seine Theorie über «Kritische Phänomene bei Phasenumwandlungen» zuerkannt worden. Der 46-jährige Wilson stammt aus Waltham im US-Bundesstaat Massachusetts. Er ist seit 1971 an der Cornell-Universität in Ithaca (New York) Professor für Physik.

Für das Problem der «kritischen Phänomene» und des «kritischen Punktes» beim Übergang eines physikalischen Systems von einer

Phase in eine andere gibt es keine formale Theorie. Der Übergang von einem Aggregatzustand zum anderen vollzieht sich nicht schlagartig, sondern über eine grosse Zahl von Stufen, wobei lokale oder globale Fluktuationen eine wesentliche Rolle spielen. Die bisherigen Problemlösungen waren weitgehend phänomenologisch, ein direkter Zugang von der Theorie her war nicht möglich. Wilsons Leistung war es, innerhalb des Gesamtproblems lösbare Problemfelder zu definieren und so schrittweise zu einem exakten Verständnis zu gelangen. Dabei wandte er das in den fünfziger Jahren für die Elementarteilchenphysik entwickelte mathematische Renormalisierungsverfahren an. Wilsons sehr abstrakte, rein theoretische Arbeiten umfassen keine praktischen Anwendungen, eignen sich aber grundsätzlich zum quantitativen Verständnis bisher ungelöster Probleme wie Strömungen und Wirbel in Gasen und Flüssigkeiten.

Chemie

Den Nobelpreis für Chemie erhält der 1926 in Südafrika geborene Biochemiker *Aaron Klug*. Die Verdienste des 56-jährigen Klug liegen primär auf dem Gebiet der Kristallstrukturbestimmung biologisch wichtiger Nukleinsäure-Proteinkomplexe.

Aaron Klug promovierte 1952 an der Universität Cambridge (G.B.). Der naturalisierte Brite arbeitet seit 1962 am Laboratorium für Molekularbiologie des Medizinischen Forschungsrates in Cambridge.

Der Molekularbiologe Klug, ein Schüler der Röntgenkristallographin Rosalyn Franklin, untersuchte vor allem Komplexe zwischen Nukleinsäuren und Proteinen. Die Desoxyribonukleinsäure (DNS) als Trägerin der Erbanlagen bildet in den Chromosomen des Zellkerns grosse Einheiten mit speziellen Eiweissstoffen.

Dabei spielt die Hülle dieses Komplexes, das sogenannte Chromatin, eine besondere Rolle. Klug und seine Mitarbeiter konnten das Chromatin in Bruchstücke zerlegen, die sie mit verschiedenen Methoden (Elektronen- und Röntgenstreuung) untersuchten. Damit war es möglich, ein genaueres Modell der Chromosomenstruktur zu erhalten.

Klugs Methode wurde auch zur Erforschung der Struktur einer Reihe von Viren angewendet. Diese Untersuchungen führten zu einem detaillierten Bild der Entstehung des Viruspartikels aus einer Mischung seiner eigenen Nukleinsäure und Proteinbestandteilen. Auf diese Weise gelang es, die spontane Entstehung komplizierter funktioneller Aggregate aus makromolekularen Komponenten zu erhelten.

Medizin

Der Nobelpreis für Medizin wurde den beiden Schweden *Sune K. Bergström* und *Bent I. Samuelsson* sowie dem Engländer *John R. Vane* gemeinsam für die Erforschung körpereigener Gewebe- und Steuerungshormone zugesprochen.

Bergström wurde 1916 in Stockholm geboren. Er erwarb 1944 den Doktorgrad in Biochemie am Karolinischen Institut, wo er von 1969 bis 1977 Rektor war. Neben anderen Funktionen ist er Vorsitzender des Beratenden Ausschusses für medizinische Forschung bei der Weltgesundheitsorganisation (WHO) in Genf.

Samuelsson, 1934 in Halmstadt/Schweden geboren, ist ebenfalls Biochemiker am Karolinischen Institut in Stockholm.

Der Engländer Vane wurde 1927 in Tardebigg/Worcestershire geboren und studierte Chemie an der Universität Birmingham. Von 1966 bis 1973 war er Professor für experimentelle Pharmakologie an der Universität London. Seitdem arbeitet er als Entwicklungsdirektor bei der Welcome Foundation.

Die drei Wissenschaftler erhielten die Ehrung für ihre bahnbrechenden Arbeiten auf dem Gebiet der «Prostaglandine und nahe verwandter biologisch aktiver Substanzen».

Die Prostaglandine sind eine wegen ihren vielfältigen biologischen Wirkungen in den letzten drei Jahrzehnten intensiv erforschte, körpereigene Gruppe von Lipiden, die sich von ungesättigten C₂₀-Carbonsäuren ableiten. Einzelne Vertreter der vielversprechenden Stoffklasse finden bereits in der Klinik Anwendung, z.B. in der Gynäkologie, bei Kreislaufstörungen, Magengeschwüren u.a.m. Andererseits können bei Überproduktion hemmende Substanzen eingesetzt werden.

Der Nobelpreis ist dieses Jahr mit 1'150'000 Kronen (370'000 Franken) dotiert. Er wird traditionsgemäss am 10. Dezember, dem Todestag des Stifters Alfred Nobel, in Stockholm überreicht.

Ruzicka-Preis 1982

Der Schweizerische Schulrat, die vorgesetzte Behörde der Eidgenössischen Technischen Hochschulen, hat den Ruzicka-Preis 1982 für Chemie und die silberne Ruzicka-Medaille Dr. *Roland Maurice Wenger*, (geb. 1938), Gruppenleiter bei der Sandoz AG, Basel, in Würdigung seiner selbständig geplanten und im Alleingang durchgeführten *Totalsynthese von Cyclosporin A* verliehen. Cyclosporin A ist ein Stoffwechselprodukt eines Mikroorganismus der Gattung *Trichoderma* (fungi imperfecti) und zwar ein Cyclopeptid aus 11 Aminosäuren. Cyclosporin A unterdrückt eine gerade sich entwickelnde Abstossungsreaktion (Immunreaktion) im menschlichen Körper und schaltet als Immunsuppressivum nicht das ganze Immunsystem des Menschen aus, sodass vor allem bei Organtransplantationen sensationelle Erfolge erzielt werden. Cyclosporin A wird heute in grossem Massstab fermentativ aus dem Mikroorganismus *Tolypocladium inflatum* Gams gewonnen.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 25. November 1982: Prof. Dr. *H. Ringsdorf* (Institut für Organische Chemie, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, BRD), Polymere Liposomen als Zellmodelle und Wirkstoffcarrier? (um 16.45 Uhr im Vortragssaal Kantine Horburg, Ciba-Geigy, Klybeck). — 16. Dezember 1982: Prof. Dr. *B. Franck* (Organisch-chemisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster, BRD), Was bringt die Erforschung der Naturstoff-Biogenese dem Synthesechemiker? (Um 16.45 Uhr im grossen Hörsaal des Institutes für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel).

Berner Chemische Gesellschaft. 1. Dezember 1982: Dr. *W.A. Thomas* (Roche Products Ltd., Hertfordshire, England), The Application of Computer Graphics to the Design of Novel Therapeutic Agents. — 15. Dezember 1982: Dr. *P.A. Finot* (NESTEC, 1814 La Tour-de-Peilz), Réactions chimiques pendant la préparation industrielle des protéines alimentaires: Importance nutritionnelles. (Jeweils um 16.30 Uhr im Hörsaal 16, Erdgeschoss Nordblock, der chemischen Institute, Freiestr. 3, Bern).

Chemische Gesellschaft Fribourg. 23. November 1982: Prof. Dr. *A.F. Williams* (Dépt. de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée, Université de Genève), Complexes of transition metals with molecular oxygen. — 30. November 1982: Prof. Dr. *H. Batzer* (Ciba-Geigy AG, Basel), Epoxiverbindungen — ihre Synthese und Verwendung. — 14. Dezember 1982: PD Dr. *R. Steiger* (Ciba-Geigy Photochemie AG, Fribourg), Kinetische Untersuchungen über Elektronen- und Energietransfer in organisierten Molekülverbän-

den. (Jeweils um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg, Pérolles.)

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 24. November 1982: Dr. *A. Porta* (Institut Battelle, Genève), Exemples d'application industrielle des procédés électrochimiques. (17.15 Uhr Auditoire CE 5, Centre est 1er étage, EPFL- Ecublens). — 8. Dezember 1982: Prof. Dr. *J.E. Dubois* (Institut de topologie et de dynamique des systèmes, Université de Paris VII), Le système topologique DARC et la conception assistée en chimie. (17.15 Uhr Auditoire XII, Ecole de Chimie, Place du Château, Lausanne).

Chemische Gesellschaft Zürich. 24. November 1982: Prof. Dr. *B. Delmon* (Université Catholique de Louvain, Belgium), Have spillover phenomena some significance in catalysis? The hypothesis of the remote control of active centers. — 1. Dezember 1982: Dr. *W.S. Moore* (Physics Department, University of Nottingham, England), The present status of NMR imaging in medicine. — 15. Dezember 1982: Prof. Dr. *H. Balli* (Institut für Farbenchemie, Universität Basel), Synthese und Funktion chromotroper Moleküle. (Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal CAB D2 des Chemiealtbaus der ETH, Universitätstrasse 6, 8092 Zürich).

Eidgenössische Technische Hochschule. 1. Kolloquium für Materialwissenschaften. Wintersemester 1982/83, veranstaltet vom Departement für Materialwissenschaften der ETH Zürich und dem Schweizerischen Verband für Materialprüfungen der Technik (SVMT). Jeweils Mittwoch, 16.15-18.00 Uhr im Grossauditorium D28 des Maschinenlaboratoriums der ETH, Sonneggstrasse 3/ Tannenstrasse, 8092 Zürich 6. Gäste willkommen! Das Programm (15 Vorträge) ist erhältlich beim Sekretariat des SVMT, c/o EMPA, Ueberlandstrasse 129, 8600 Dübendorf (Tel. 01-823 55 11 oder 01-823 42 90).

2. Makromolekulares Kolloquium. Wintersemester 1982/83, veranstaltet von der Sektion Makromolekulare Wissenschaften der ETH Zürich. Jeweils Donnerstag (11., 18., 25. Nov.; 2., 16. Dez. 1982; 13., 20., 27., Jan.; 3. Febr. 1983) um 17.15 Uhr im Hörsaal CAB D28, Chemiegebäude der ETH-Z, Universitätstrasse 6, Zürich. Gäste willkommen!

Das Programm ist erhältlich beim Sekretariat Prof. Dr. *P. Pino*, Technisch-Chemisches Laboratorium, ETH-Zentrum, 8092 Zürich (Tel. 01-256 31 19).

Ausland

29th International Congress of Pure and Applied Chemistry (IUPAC Congress). 5th-10th June 1983 Cologne, Germany. Deutscher Zentralausschuss für Chemie, Dr. *W. Fritsche*, c/o Gesellschaft Deutscher Chemiker, P.O.Box 900440, D-6000 Frankfurt/Main 90, Germany

Modern Synthetic Methods 1983. May 5th/6th 1983 Interlaken. Schweizerischer Chemiker-Verband, Sekretariat, Inst. für organische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

IUPAC. Metallic Corrosion. March 2-3. Symposium on Prevention of Metallic Corrosion «An Element of a Raw Materials and Energy Conservation Policy», Luxemburg. (C. Cabrillac, CEFRA-COR, 28 rue Saint-Dominique, F-7500 Paris, France).

Electroanalysis

April 5-8. International Symposium on Electroanalysis in Biomedical, Environmental and Industrial Sciences. Cardiff, Wales. (Dr. *J.D.R. Thomas*, UWIST, Department of Chemistry, King Edward VII Avenue, Cardiff CF13NU, Wales).

Chemical Engineering

April 11-13. 6th International Congress in Scandinavia on Chemical Engineering. Copenhagen, Denmark. (Bella Center A/S, Center Boulevard, DK-2300 Copenhagen, Denmark.)

Water Desalination

May 23-27. 1st World Congress on Desalination and Water. Reuse, Florence, Italy. (DECHEMA, Attn: Mrs. L. Schubel, P.O.B. 970146, D-6000 Frankfurt 97, Federal Republic of Germany.)

Ring-Opening Reactions

June. EUACHEM Conference on Synthetic uses of Ring-opening Reactions of Aromatic Heterocycles. Sweden. (Prof. Sal Gronowitz, Department of Organic Chemistry 1, Chemical Centre, University of Lund, POB 740, S-22007 Lund, Sweden.)

Buchbesprechungen

Aminosäuren, Peptide, Proteine

Von *Hans-Dieter Jakubke, Hans Jeschkeit*

505 Seiten, 116 Abb., 39 Tabellen. 1982. Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach/Florida/Basel. Preis DM 76.—.

Das vorliegende Buch stellt eine Überarbeitung der vor etwas mehr als zehn Jahren erschienenen ersten Ausgabe dar. Aufbau und Gliederung in die drei Hauptkapitel Aminosäuren, Peptide und Proteine wurden beibehalten. Augenfällig ist eine wesentliche Erweiterung des Stoffumfanges, der beispielsweise beim Kapitel Peptide ungefähr eine Verdoppelung erfahren hat. Auf Grund dieses gegenüber der Erstausgabe noch ausgeprägteren Schwerpunktes richtet sich das Buch hauptsächlich an den Peptidchemiker. Er findet darin die heute bekanntesten Methoden der Peptidsynthese umfassend dargestellt, wird daneben aber Verfahren der Reinigung und Isolierung weitgehend vermissen, obschon in diesem Bereich vor allem mit der Entwicklung der Hochleistungs-Flüssigchromatographie in neuerer Zeit bedeutende Erfolge zu verzeichnen waren. Weiter muss auch die Einteilung des Buches in die erwähnten drei Kapitel einer kritischen Betrachtung unterzogen werden. Während die Behandlung der Eigenschaften und der Chemie der Aminosäuren als Einführung zur eigentlichen Peptidchemie durchaus am Platze ist, kann man über die Notwendigkeit der Berücksichtigung der Proteine im dritten Kapitel geteilter Auffassung sein. Dieses Kapitel ist, gemessen am Umfang und an der Vielfalt der besprochenen Stoffklasse, sehr knapp gehalten und die Behandlung individueller Beispiele im deskriptiven Teil erscheint in gewissen Fällen eher rudimentär. Zudem hält dieses Kapitel in bezug auf Präzision und Korrektheit einzelner Aussagen nicht immer der Kritik stand, so zum Beispiel wenn Plasmin als Carboxypeptidase bezeichnet wird. Begrüßenswert sind vor allem die stark erweiterten Literaturangaben am Ende der einzelnen Kapitel.

Egon E. Rickli

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Tc-Technetium. Supplement Vol. 1: General Properties. Isotopes. Production. Biology. Editors in chief: *H.K. Kugler + C. Keller*. 1982. 136 ills. XV + 335 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 915.—.

Der Technetium-Band — sein Vorläufer aus dem Jahre 1941 trug noch den Titel «Masurium» — beginnt mit einem aufschlussreichen Überblick zur teilweise recht verschlungenen Entdeckungsgeschichte dieses Elementes. Ein wesentlicher Teil des Bandes, ca. 90 Seiten, behandelt die Erzeugung und die nuklearen Eigenschaften der 21 Tc-Isotope, wobei die enorm detaillierte Dokumentation inkl. vollständige Zerfassetchemata hervorzuheben ist. Es folgt eine ausführliche Darstellung der Abtrennung und Reinigung der wichtigsten Isotope. Weitere Kapitel beschäftigen sich mit der analytischen Che-

mie und Szilard-Chalmers Untersuchungen. Der nächste Abschnitt ist der Anwendung von ^{99m}Tc -Verbindungen in der Biologie und Medizin gewidmet: Biology of Perchnetate, Tc Compounds in Medicine, Radiation Protection Problems. Den Abschluss bildet ein Kapitel über die Eigenschaften des Atoms Tc und der verschiedenen Ionen. Die ausführliche Dokumentation erfasst die Literatur bis Ende 1981.

A. Ludi

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Rh-Rhodium. Supplement Volume B 1: Compounds of Rhodium. Editors: *W.P. Griffith, K. Swars*. 1982. 47 ills. XVIII + 221 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 720.—.

Die Expansion der Koordinationschemie der seltenen Platinmetalle, speziell im Bereich der metallorganischen Chemie und der homogenen Katalyse führten zu einer notwendigen Aktualisierung der entsprechenden Gmelin-Bände. Nach Ru, Ir und Os liegt jetzt der Band Rhodium vor, der die Literatur über binäre Verbindungen und klassische Koordinationsverbindungen bis 1981 umfasst. Die Verarbeitung der rhodiumorganischen Chemie und der homogenen Katalyse ist einem zusätzlichen Band B 2 vorbehalten. Die Gliederung des Inhaltes von B 1 erfolgt nach dem bekannten Gmelin-Schema. Die umfangreicheren Kapitel beschäftigen sich mit den folgenden Verbindungsklassen: Oxorhodate, Hydroxo- und Aquo-Komplexe, Halogenide und Halogenokomplexe, Cyanokomplexe.

A. Ludi

Römpps Chemie-Lexikon

Band 2, Cm - G. Neubearbeitete und erweiterte 8. Auflage. Von Dr. Otto-Albrecht Neumüller. 1981. 794 Seiten, 247 Schwarzweisszeichnungen im Text. Franck'sche Verlagshandlung Stuttgart. Preis DM 195.—.

Bereits liegt wieder der zweite Band der 8. Auflage des nun von O.-A. Neumüller redigierten Römpp'schen Chemie-Lexikons vor. Dass dieses Werk weit über den Kreis der Chemiker hinaus verbreitet ist, äussert sich unter anderem z.B. darin, dass nur zwei Jahre nach Abschluss der 7. Auflage die nächste, d.h. die 8., zu erscheinen begann.

Man findet beim Durchblättern des vorliegenden Bandes Informationen zu Stichwörtern, die in ihrem Gehalt so weit auseinander liegen wie etwa Fliegenfänger und Gentechnologie oder Fleischbrühwürfel und Edelgasverbindungen. Diese Breite des gesammelten Materials macht es denn auch zum Vergnügen, in diesen Bänden zu blättern und zu schmökern!

Der eilige Leser wird jedoch im allgemeinen kurzgefasste, zuverlässige Auskunft suchen über Stoffe, Verfahren, Personen, Firmen etc. und fast ausnahmslos auch fündig werden.

Die etwas umfangreicher abgehandelten Stichworte wie Erdöl (8 Seiten) oder Eiweiss (7 Seiten) sind Musterbeispiele für geraffte Information und zweckmässige Auswahl von Literaturhinweisen.

Was man gelegentlich bedauert, ist beim «Römpp» der konsequente Verzicht auf alle quantitativen, formelmässigen physikalischen Beziehungen (etwa bei den Stichwörtern: Energie, Entropie, Elektrophorese). Das bedeutet, dass zum Beispiel der Studierende den «Römpp» eher konsultieren wird, um einen ersten Einstieg in die Literatur, via Uebersichtsartikel, zu finden.

Gerade hier aber, durch konsequente Verwendung der neuen Nomenklatur-Regeln (IUPAC und IUB) sowie durch englische und französische Uebersetzungen aller Stichworte wird dieses Werk zum unverzichtbaren Bestandteil der Handbibliothek für jeden Chemiker.

H. Stauffer

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Trends auf derACHEMA 82, Teil II*

P. Jakober
Ingenieurschule, CH-3400 Burgdorf

Trockner

Bei den Trocknern stehen nach wie vor Wirbelschichttrockner, Schaufeltrockner, Walzentrockner und Sprühtrockner im Vordergrund. Aber auch Bandtrockner für Vakuumbetrieb und Vakuumtrockenschränke waren in modernen Ausführungen zu sehen. Bemerkenswert ist der Mehrzweck-Trockner von *Killer*, der erstmals im Jahr 1976 gezeigt wurde. Er erfuhr Verbesserungen in Bezug auf Leistung und die Palette der Grössen wurde nach oben wesentlich erweitert. Der grösste Trockner dieser Art hat nun ein Volumen von 6 m³. Das tatsächlich nutzbare Füllvolumen beträgt fast ebensoviel! Dies wird ermöglicht durch den Einbau von raffinierten Mischorganen, die zugleich hohe Wärmeübertragungskoeffizienten zwischen Wand und Trocknungsgut ermöglicht. Dank dieser Mischorgane kann der Trockner zudem auch als Granuliermaschine, Mischer, zum Konzentrieren und Kristallisieren verwendet werden. Ein Versuchs-Trockner steht für Testzwecke zur Verfügung (Abb. 14). Bei allen Trocknungsverfahren wird auf best-

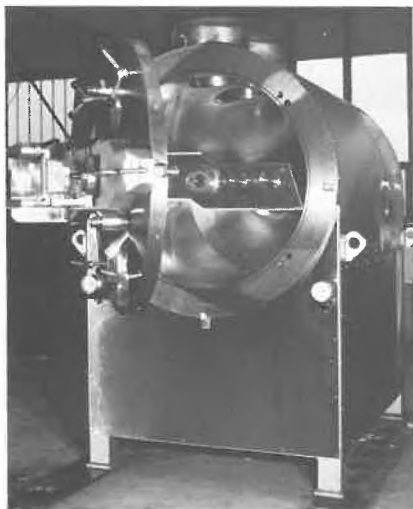


Abb. 14: Versuchstrockner Typ V-CCT-K 100 Liter Inhalt von *Killer*

Leserdienst 23

mögliche Energieausnützung geachtet. Die Wärme wird oft aus der Abluft zurückgewonnen. Besonders bei Sprühtrocknern können damit die Energiekosten ganz erheblich gesenkt werden, gleichzeitig konnte oft die Produktionskapazität erhöht werden. Als Beispiel sei ein Wärmeaustauscher für einen Massenstrom von 100'000 kg Luft pro Stun-

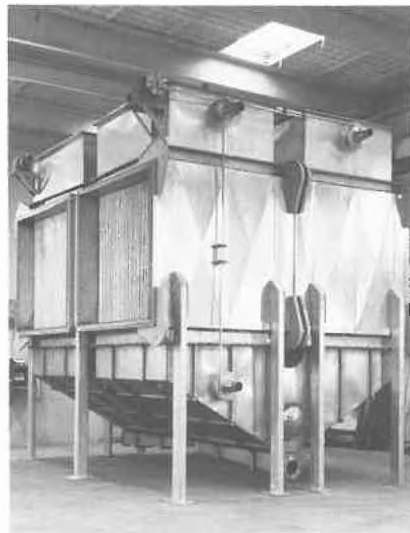


Abb. 15: Wärmeaustauscher mit 100'000 kg/h Luftmassenstrom vor der Installation auf einem Sprühtrockner NIRO

Leserdienst 24

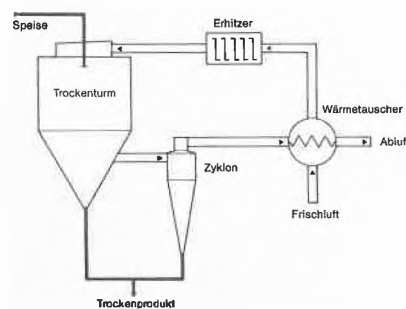


Abb. 16: Funktionelles Apparatschema einer Sprühtrocknungsanlage NIRO mit eingebautem Wärmeaustauscher

Leserdienst 25

de gezeigt, wie er von *Niro* auf Sprühtrocknungsanlagen verwendet wird (Abb. 15). Es handelt sich dabei um einen Rohrbündelwärmeaustauscher, der im Kreuzstrom arbeitet (Abb. 16). Zwecks Minderung von Staubabscheidungen wurden dabei besonders kurze Rohre mit besonders behandelter Oberfläche und spezieller Konstruktion der Rohröffnungen eingebaut. Die Brennstoffeinsparungen beziffern sich auf 20 bis 30%. Auch *Escher-Wyss* zeigte Fließbett-Trockner mit Wärmerückgewinnung. Es ist dabei möglich, die konvektiven Wärmeverluste auf praktisch Null zu reduzieren, wenn der Wärmetauscher direkt ins Wirbelbett eingebaut wird, und der Trockner im geschlossenen Kreislauf mit Dampf als Fluidisierungsgas betrieben wird. Die Abb. 17 zeigt eine nach diesem Prinzip konzipierte Anlage für die Trocknung von Klärschlamm mit daran anschließender Verbrennung des Schlammes.

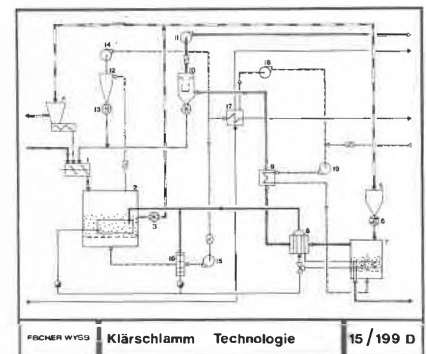


Abb. 17: Fließbild einer *Escher-Wyss* Klärschlamm-Trocknungs- und Verbrennungsanlage mit getrenntem Fließbett-Trockner

Leserdienst 26

Extraktoren

Auf dem Gebiet der Extraktion zeigte *Extraktionstechnik* (Gruppe *Deutsche Babcock*) einen kontinuierlich arbeitenden festflüssig-Extraktor. Dieser enthält in Form eines Karussells angeordnete Kammern, die mit dem zu extrahierenden Gut gefüllt im Gegenstrom vom Extraktionsmittel durchflossen werden. Nach Durchlaufen eines

* Teil I: CHIMIA/Chemie-Report 36, 417 (1982), Ausgabe 10/82

Umlaufs wird der Feststoff gegen unten aus dem Karussell ausgestossen.
Hochdruckextraktion Anlagenbau führte ihr als Naturextraktion bezeichnetes Verfahren für die Extraktion mit überkritischen Gasen vor. Dabei wird mit Hilfe von unter Druck verflüssigtem Kohlendioxid (kritische Temperatur 31° C, kritischer Druck 73,0 bar) der Feststoff extrahiert. Technisch erfolgt die Extraktion in einem Mehrstufen-Prozess. Damit können wirtschaftlich eine grosse Zahl von Extrakten gewonnen werden. Besonders auf dem Gebiet der Lebensmitteltechnologie dürfte diese Art von Extraktion sehr gefragt sein, sind doch die Extrakte völlig frei von den unter Beschuss geratenen halogenierten Lösungsmitteln. Bei den flüssig-flüssig-Extraktoren mit bewegten Teilen fiel der Zentrifugen-Extraktor von *Eries* auf: unter der Einwirkung von Zentrifugalkraft

werden die beiden Phasen im Gegenstrom hintereinander durch die nicht mitbewegte Mischkammer und die umlaufende Trennkammer geführt. Der Zentrifugal-Extraktor kann als Einzelextraktor oder in mehreren Einheiten hintereinandergeschaltet als Extraktor-Batterie betrieben werden. Flüssig-flüssig-Extraktoren mit Rührorganen als Einbauten wurden von verschiedenen Firmen in den z.T. schon lange bekannten Ausführungen gezeigt. Neu bei *Voest-Alpine* war die Geometrie der Koaleszent-Zonen. Durch die spezielle Formgebung der feststehenden Einbauten findet eine Auftrennung der im Gegenstrom fließenden Phasen auf verschiedene Kanäle statt. Die Kanäle verengen sich in Strömungsrichtung der jeweiligen Phase. Die Strömungsgeschwindigkeit nimmt daher gemäss der Kontinuitätsgleichung bis zum Austritt zu und ist dann so gross, dass ein Eintreten der anderen Phase unterbunden wird. Ein weiterer Effekt dieser hydrodynamisch wirkenden Einbauten ist die Selbststabilisierung bei Überbelastungen. Hierbei wird durch die periodische Ausbildung von Flüssigkeitssträhnen der Dispersphase ein Austragen mit der kontinuierlichen Phase vermieden. Die Einstellung des optimalen Betriebspunktes in der Nähe der Belastungsgrenze ist leicht möglich. Flüssig-flüssig-Extraktoren mit ruhenden Packungen wurden u.a. von *Kühni, Sulzer* (Abb. 18) und am Stand der *Universität Bochum* gezeigt. Die Packungen haben gegenüber den Füllkörpern und gegenüber rotierenden Einbauten wesentliche Vorteile: die *Bodenstein-Zahl* erreicht bei allen *Reynolds-Zahlen* höhere Werte — bei gleichzeitig tiefen radialen *Bo-Zahlen* — als irgendeine andere Kolonne. (*Bodenstein-Zahl* $Bo = v_c L / D$ mit $v_c =$ Ge-

schwindigkeit der kontinuierlichen Phase, $L =$ charakteristische Länge, $D =$ axialer Dispersionskoeffizient; $Bo = 0$ bedeutet vollständige Durchmischung, $Bo = \infty$ ideale Kolbenströmung). Abb. 19 zeigt diesen Zusammenhang für verschiedene Extraktionskolonnenarten. Weitere Vorteile liegen in der hohen Belastbarkeit der gepackten Kolonnen (bis über 100 $m^3/m^2 h$!), im geringen Energiebedarf (keine rotierenden Einbauten!), hohe Temperaturen und Drücke sind möglich und, last but not least, sind die erzielbaren Stoffaustauschleistungen sehr hoch, unabhängig vom Belastungszustand der Kolonne. Ein Leistungsvergleich mit anderen Extraktionskolonnen zeigt die Abb. 20. Dabei ist zu beachten, dass sich die dargestellten Werte auf Laborkolonnen beziehen. Bei grösseren Durchmessern ist mit einer erheblichen Abnahme der Zahl der Trennstufen pro Meter bei allen gerührten Kolonnen, beim Siebboden-Extraktor und bei Füllkörperkolonnen zu rechnen. Begründet wird dieser Effekt durch notwendige konstruktive Massnahmen. Den gepackten Extraktionskolonnen kann aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften eine grosse Zukunft prophezeit werden.

Kristallisation

Auf dem Gebiet der Kristallisation waren wenig neue Konstruktionen zu sehen. Die bekannten Apparate erfuhren Detailverbesserungen. Betriebserfahrungen liegen nun für das 1979 erstmals von den *Metallwerken Buchs MWB* vorgestellte Kristallisationsverfahren vor, das nach dem Prinzip der mehrstufigen fraktionierten Destillation arbeitet. In einer ersten Kristallisationsstufe wird die vom vorhergehenden Zyklus gespeicherte

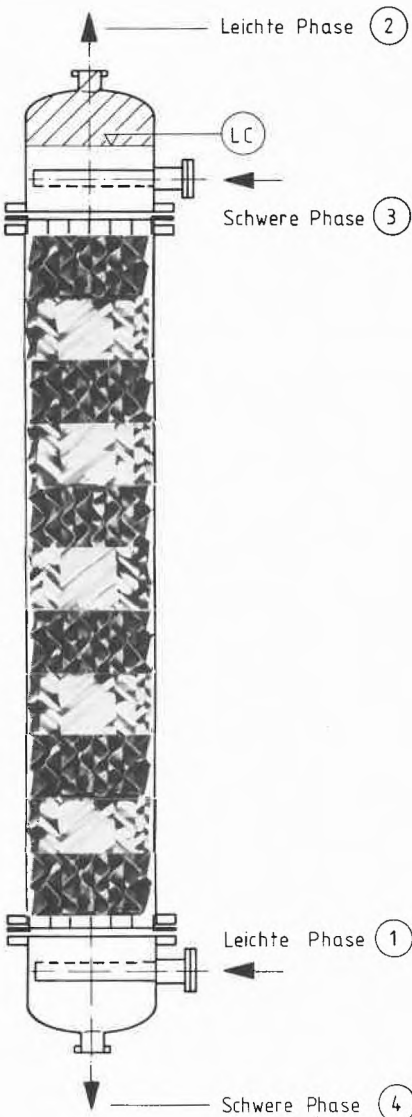


Abb. 18: Querschnitt durch eine flüssig-flüssig-Gegenstrom-Extraktions-Kolonne gefüllt mit der *Sulzer-Mischerpackung SMV*
 Leserdienst 27

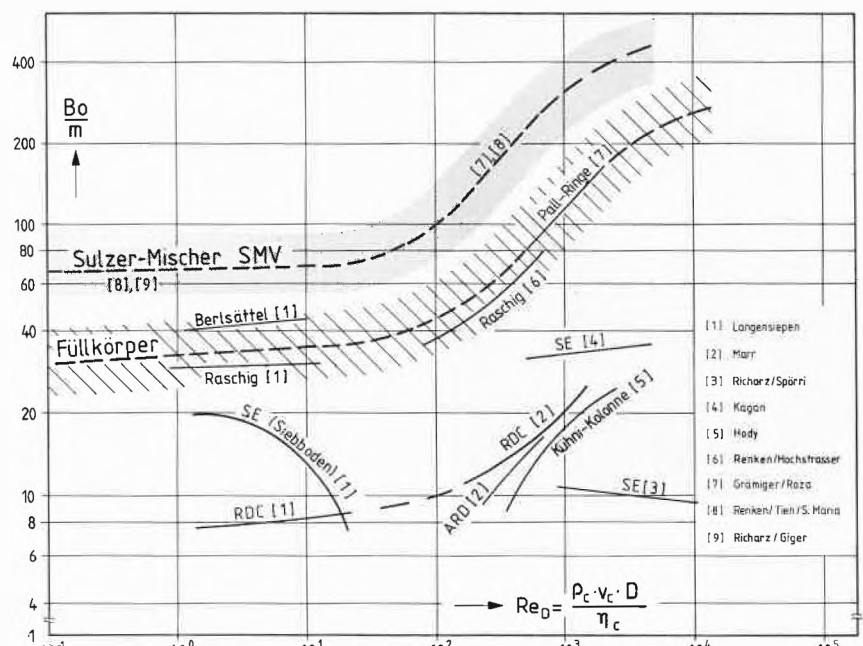
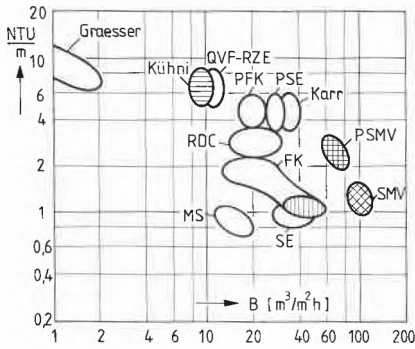


Abb. 19: Axiale Bodenstein-Zahl Bo pro m Kolonnenlänge als Funktion der Reynolds-Zahl Re_D für einphasige Strömung
 Leserdienst 28



Eigene Messungen

- SMV = Sulzer-Mischerpackung SMV
- FK = Pall-Ringe 15 x 15 mm
- Kühni = Kühni-Extraktor
- PSMV = Sulzer-Mischerpackung SMV gepulst (Philhofer, TU München)
- Gemäss J. Stichelmaier (Chem.-Ing.-Tech. 52 (1980) 3, S. 253 - 255)

Abb. 20: Leistungsvergleich verschiedener Extraktionskolonnen

Leserdienst 31

Restschmelze R 2 aufgetrennt in eine Restschmelze R 1 und ein Kristallisat C 1 (vgl. Abb. 21). Die zweite Kristallisationsstufe

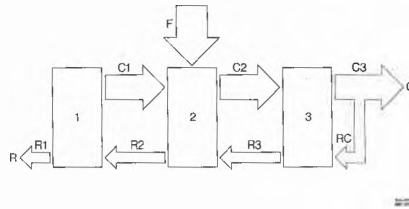


Abb. 21: Ablauf des mehrstufigen Sulzer-MWB-Kristallisationsverfahrens (vgl. Text)

Leserdienst 32

fe beginnt mit dem zugemessenen Rohprodukt F, dem geschmolzenen Kristallisat C 1 und der rückgeführten Restschmelze R 3 aus dem vorangehenden Zyklus. Diese Schmelze wird aufgetrennt in das schon reinere Kristallisat C 2 und eine Restschmelze R 2. In der dritten Kristallisationsstufe wird die Schmelze, bestehend aus dem Rücklauf RC und dem Kristallisat C 2, aufgetrennt in die Restschmelze R 3 und das Kristallisat C 3. Dieses Kristallisat wird aufgeschmolzen, und der Anteil C wird als Reinprodukt entnommen. Der Rücklauf RC wird dem nachfolgenden Zyklus in die Stufe 3 zugemessen. Die technischen Anlagen, die nach diesem Prinzip gebaut wurden, haben Leistungsgrößen von bis zu 20'000 t/a. Beispiele von gereinigten Substanzen sind Benzoesäure, Naphtalin, Dichlorbenzol, Phenol, chlorierte Aromaten, usw. Das Verfahren wird heute von Sulzer-MWB vertrieben.

Gesamthaft betrachtet darf man sagen, dass in den vergangenen Jahren speziell in den in der Einführung erwähnten Punkten erhebliche Fortschritte erzielt wurden. Der Besuch der AICHEM 82 erweits sich im Rückblick trotz einzelnen Unkenrufen als sehr lohnend.

terkerze wird innen stabilisiert durch ein Schutzgewebe und einen Stützkern aus Polypropylen, aussen durch ein entsprechendes Stützrohr. Ausführliche Einzelheiten über technische Daten, Fakten und Eigenschaften sowie über das Angebot an Sartopure-Filtrations-Systemen enthält die Druckschrift «Der Schmutzfänger unter den Filtern», die von Interessenten angefordert werden kann.

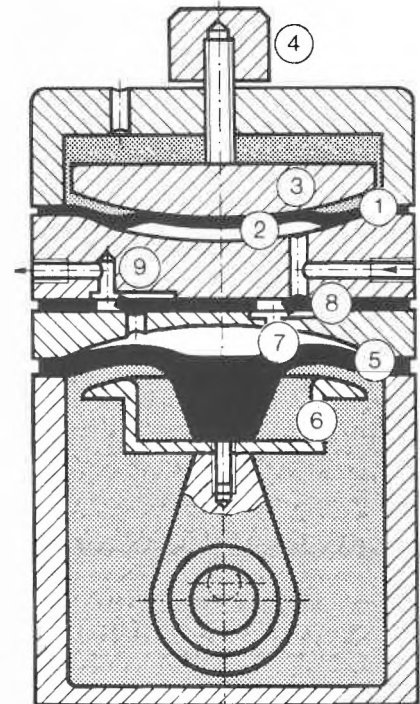
Leserdienst 33

Regelbare Flüssigkeitspumpen mit KNF-Schwingankersystem

Nach gründlichen Vorstudien kann KNF-Neuberger nun — analog zum bekannten und seit langem erfolgreichen Membranprinzip für 100% ölfreie Luft- und Gasförderung — die regelbare Flüssigkeitspumpe präsentieren:

KNF-Schwinganker-Regelung

Das abgebildete Schema gibt das Aufbauprinzip dieses Systems wieder.



Das Herz der eigentlichen Flüssigkeitspumpe ist eine Membranpumpe, bestehend aus Arbeitsmembrane (5), Pleuel und Excenter. Anstelle des bekannten Windkessels bildet die Schwingmembrane (1) eine Schwingkammer (2). Diese Membrane (1) schwingt auf Grund der Druckstöße in der Ansaugleitung mit der Frequenz der Saughöhe um eine festzulegende Amplitude. Das Variieren dieser Amplitude erfolgt durch einen Regelkolben (3), wird die Amplitude verkleinert, reduziert sich im gleichen Verhältnis das Volumen der in der Schwingkammer aufgenommenen Druckstöße. Damit verringert sich also gleichermassen die angesaugte Flüssigkeitsmenge. Die Verstellung der Amplitude erfolgt durch Drehen des am Pumpenkopf angeordneten Einstellknopfes (4).

Leserdienst 34

Laboratoriumstechnik

Eine Vorfilterkerze namens Sartopure

Unter der Markenbezeichnung «Sartopure» präsentiert die Göttinger Sartorius GmbH eine Vorfilterkerze, deren besondere Eignung für kritische Anwendungen ausdrücklich betont wird. Sie dürfte ihre charakteristischen Einsatzfälle in der chemischen und kosmetischen Industrie finden, in allen Bereichen, in denen hohe Schwebstoffkonzentrationen eine Membranfilterkerze bisher vorzeitig blockierten. In schwierigen Situationen lassen sich Sartopure-Vorfilterkerzen auch in Serie einsetzen.

Diese neue Vorfilterkerze besteht aus mehreren plissierten Polypropylen-Filterschichten mit unterschiedlicher Abscheiderate. Die feinste Schicht liegt innen. Sie wird durch mehrere, nach aussen gröbere werdende Schichten geschützt. Die Filterschichten sind mit biologisch inertem Epoxidharz in den Polypropylen-Endkappen befestigt. Die Fil-



Manchmal muss man Druckluft teuer bezahlen

Für viele Branchen sind sterile Druckluft oder Prozessluft unabdingbare Voraussetzungen für einwandfreie Produkte oder einen reibungslosen Produktionsablauf. Pannen bei der Aufbereitung müssen teuer bezahlt werden. Produktionsausfall, Qualitätsverluste, Ausschuss, Rohstoffkosten, Lohnkosten und verzögerte Liefertermine sind die Folge.



Die Ursache ist einfach zu erklären: Die Druckluft enthält Mikroorganismen wie Bakterien, Bakteriophagen, Viren. Ihre Grösse ist winzig klein, oft nur 0,01 bis 2 Mikron. Wenn sie nicht 100%ig ausgeschieden werden, ist ihre Wirkung gross. So gross, dass Sie teuer dafür bezahlen müssen. ULTRAFILTER bietet Ihnen die Aufbereitungslösung an, die sowohl garantiert 100%ige Sterilluft als auch beständige Betriebssicherheit und eine grössere Wirtschaftlichkeit beinhaltet. Sterilisierbar im eingebauten Zustand bis max. 200°C. Bitte verlangen Sie die ausführliche Dokumentation über:

Leserdienst 35

Polaroid beschreitet neue Wege

35 mm-Sofortdia und weitere Neuentwicklungen angekündigt.

Die Kleinbildfotografie wird um eine neue Dimension bereichert: Auf der Jahresversammlung der Polaroid Corporation wurden Prototypen verschiedener Farb- und Schwarzweiss-Diapositivfilme vorgestellt, die in allen marktüblichen 35 mm-Kameras oder -Kamerarückteilen verwendet werden können. Zum System gehört auch ein speziell

für das Filmmaterial konzipierter, leichter und preisgünstiger Sofort-Entwicklungsapparat und ein einfach zu handhabendes, preiswertes Gerät zum unmittelbaren Einrahmen der Schnell-Diapositive.

Die gesamte Filmrolle wird nach der Belichtung auf einmal entwickelt, ähnlich wie es bei den bekannten Polaroid Sofortbildfilmen pro Bildeinheit geschieht. Für die Entwicklung werden weder Dunkelkammer, noch Entwicklungsbad oder Temperaturkontrolle benötigt. Der entwickelte Film ist trocken und kann sofort verarbeitet und projiziert werden. Polaroid beabsichtigt das «35 Auto-process System» sowie einen Farb- und zwei Schwarzweissfilme bis zum Frühsommer nächsten Jahres auf den Markt zu bringen.

Polaroid «RGB»-Kamerareihe

Kürzlich hat Polaroid 23% des Aktienkapitals der Image Resource Corporation erworben, einem auf die Herstellung elektronischer Video-Farbaufzeichnungsgeräte spezialisierten Unternehmen. Diese RGB-Kameras (RGB für Rot, Grün, Blau) werden in der Computer-Industrie, in Wissenschaft und Medizin zur Umwandlung von Bildschirmsignalen in Farbfotografien und -overheadfolien benötigt.

Polaroid Sofortbildfilme und Hellraumtransparente sind naturgemäss besonders gut geeignet, elektronisch erzeugte Bilder rasch und in hoher Auflösung aufzuzeichnen. Um den wachsenden Bedürfnissen auf dem Gebiet von Computer-Grafik und -Design entgegenzukommen, wird Polaroid eine eigene kostengünstige Reihe von Image Resource produzierter Geräte unter ihrem Namen vertreiben. Die beiden ersten Polaroid «Video-Printer» wurden anlässlich der National Computer Conference in Houston, Texas, im vergangenen Juni vorgestellt.

Zukünftige Sofortbild-Entwicklungen

Wie an der Aktionärsversammlung 1982 ebenfalls festgehalten wurde, ist mit dem neuen Polaroid 600 System, das bereits vier Kameramodelle umfasst, die Basis für weitere Entwicklungen auf dem Amateur-Sektor geschaffen worden. Längerfristig beschäftigt sich das Unternehmen mit der Entwicklung von Amateurkameras, die sehr kompakt sein und mit Filmen arbeiten werden, die gegenüber den bisherigen kostengünstiger herzustellen sind. Auch der zunehmenden Bedeutung der elektronischen Bildaufzeichnung wird bei Polaroid Rechnung getragen. So kann man sich Sofortbild-Produkte auch für den Amateur vorstellen, die elektronische Bilderzeugung mit fotografischer Aufzeichnung verbinden.

Diversifikation mit nichtfotografischen Erzeugnissen

Vermehrt bietet Polaroid auch nichtfotografische Produkte an, die auf Sofortbild-Technologien beruhen.

So ist etwa die in den Amateurfilmen enthaltene PolaPulse-Batterie in einer verstärkten Version auch für andere Anwendungen er-

hältlich. Zu den ersten Artikeln, die von dieser spielkartengrossen 6-Volt-Batterie betrieben werden, gehören ein Türsicherungsgerät und eine leuchtstarke Halogen-Warnblinkleuchte. Weitere Geräte sollen noch in diesem Jahr auf den Markt kommen. Das in den Sofortbildkameras verwendete Ultraschall-Scharfeinstell-System ist seit einiger Zeit auch als «Baukasten» zu Experimentierzwecken erhältlich. Auf dem Ultraschall-Prinzip basieren z.B. ein Taschen-Entfernungsmesser und ein Einbausatz für Autos, der als Parkierungshilfe dient.

Ein neues Produkt aus dem optischen Bereich findet gerade in der Schweiz grosse Beachtung. Der CP-70 Filter, eine Vorsatzscheibe für Bildschirme, eliminiert die störende Blendung und macht gleichzeitig die Information besser lesbar. Damit werden Sehrprobleme beim Bedienungspersonal gelöst, die in letzter Zeit immer häufiger auftreten. Der CP-70 Filter ist in verschiedenen Formaten für alle gängigen Monitorgrössen lieferbar.

Leserdienst 36

Neuer Firmensitz

Die Firma *Ligacon*, W. Röll & Co. AG, freut sich mitteilen zu können, dass sie ab Dezember 1982 in das neue Verwaltungs- und Lagergebäude einziehen kann, um Sie als Generalvertretung der seit über 20 Jahren weltweit bekannten *Cuno-Filter*, *Sparkler-Filter* etc. noch prompter und zuverlässiger bedienen zu können.

Neue Adresse: Ligacon, W. Röll & Co. AG, Ringstrasse 24, 8307 Tagelswangen, Tel. 052'5329121, Telex 76418 licon ch

Leserdienst 37

Neue Firmenschriften

Bakterien-Kolonien im Farbenglanz

Völlig überarbeitet und durchgehend in Farbe gestaltet, legt Sartorius jetzt die Neuausgabe seiner 20seitigen A4-Druckschrift «Nährkartonscheiben und Nährmedien» vor. Neben einer klaren Programm-Übersicht, die verschiedene Neuheiten enthält, sowie reich bebilderten Arbeitshinweisen und anschliessenden Literaturangaben, wird die Broschüre beherrscht von den exzellenten Farbdarstellungen bewachsener Nährkartonscheiben, insgesamt 42 an der Zahl. Es sind jeweils eingehende Erklärungen dabei, so dass sich diese Druckschrift auch sehr gut als Anschauungs- und Unterrichtsmaterial eignet.

Interessenten erhalten die Broschüre «Nährkartonscheiben und Nährmedien» auf Anfrage kostenlos von der Sartorius GmbH, Postfach 19, D-3400 Götting.

Leserdienst 38

Neuaufgelegte Broschüre über verstärkte Polyolefine

Ein vielfach beschrittener Weg, wachsenden Anforderungen an die Werkstoffe zu begegnen, ist die Modifizierung altbewährter Thermoplaste durch Verstärkungsmaterialien. Die Hoechst AG hat diesem Trend durch ein breites Typensortiment von verstärktem Polypropylen (®Hostalen PP) und Polyethylen (®Hostalen) Rechnung getragen. Als Verstärkungstoffe werden neben Talkum Glas in Form von Glasfasern, gemahlene Glasfarben sowie von Mikrogaskugeln verwendet, um die mechanischen Eigenschaften gezielt zu verbessern.

In der neuaufgelegten Broschüre «Verstärkte Polyolefine: Hostalen/Hostalen PP» werden die Eigenschaften von vierzehn verschiedenen Typen ausführlich beschrieben. Breiten Raum nimmt auch die Verarbeitung ein. Ein Bildanhang mit Anwendungsbeispielen er-

gänzt die Texte ebenso wie mehr als 30 grafische und tabellarische Darstellungen.

Steiifheit, Formbeständigkeit in der Wärme, Härte, Druckfestigkeit und Masshaltigkeit sind gegenüber den unverstärkten Polyolefinen ebenso erhöht wie die Zugfestigkeit bei Verwendung von Glasfasern, insbesondere mit chemischer Kopplung. Für viele Anwendungen sind die geringe Kriechneigung und der verringerte Ausdehnungskoeffizient von Vorteil. Die verstärkten Polyolefine zeichnen sich ausserdem durch niedrigere Verarbeitungs- und Nachschwindung aus, insgesamt also gute Voraussetzungen für eine zunehmende Verwendung der verstärkten Polyolefine auf technischem Gebiet.

Wer mehr wissen will, kann die neuaufgelegte Broschüre in der Reihe Kunststoffe Hoechst Verstärkte Polyolefine: ®Hostalen/®Hostalen PP (55 Seiten DIN A4) anfordern.

Leserdienst 42

Neue Vertretungen

Umfassendes Geräteprogramm für die Umweltschutz-Messtechnik

Bei der Plüss-Stauffer AG in 4665 Oftringen können Interessenten kostenlos einen soeben aus dem Druck gekommenen Katalog für Geräte der Umweltschutz-Messtechnik und anderer Einsatzgebiete beziehen. Das Verkaufsprogramm umfasst Geräte für die Gasanalyse, die Staubmessung, die Wasseranalyse, die Heizungskontrolle (sehr aktuell!), die Leitfähigkeitsmessung wässriger Lösungen, die C- und S-Bestimmungen sowie für die Prozessüberwachung. Zudem werden Gasverdünnungssysteme und Mittelwertrechnungen angeboten. Plüss-Stauffer vertritt dabei folgende in- und ausländischen Firmen in der Schweiz:

- FAS Forschungsanstalt für Strahlenmesstechnik, Vaduz
- J.U.M. Engineering, München
- Roxer SA, Saignelégier
- H. Woesthoff KG, Messtechnik, Bochum

Detaillierte Informationen erhalten Sie mit:
Leserdienst 43

Chemie-Wirtschaft

Technologietransfer: Multinationale Unternehmen und Entwicklungsländer

Technologie ist für die multinationalen Unternehmen was die Rohstoffe für die Entwicklungsländer: ein bedeutendes Element ihres Vermögens, der Schlüssel zum Erfolg. Es ist somit normal, dass diese Unternehmen in bezug auf den Technologietransfer — sei er gezwungen oder freiwillig — zurückhaltend reagieren; zudem scheint ihnen auch die Gegenleistung nicht ebenbürtig zu sein. Gleichzeitig ist es auch natürlich, dass die Regierungen in den Entwicklungsländern versuchen, einen für ihre wirtschaftliche Entwicklung unerlässlichen Prozess zu beschleunigen. Aus diesen auf den ersten Blick divergierenden Interessen entstehen Konflikte, die häufig noch von dritter Seite bewusst oder unbewusst verschlimmert werden; diese Konflikte können beträchtlich vermindert oder sogar beseitigt werden, wenn die Beteiligten die Probleme, die sich ihrem Partner stellen, gesamthaft und so objektiv wie möglich betrachten würden.

In einem kürzlich zu diesem hochaktuellen Thema herausgegebenen Buch («Transfert de technologie: multinationales et pays en développement») haben das Sandoz-Institut für gesundheits- und sozio-ökonomische Studien und das Institut für europäische Studien der Universität Genf versucht, eine Bilanz der allgemeinen Probleme des Technologietransfers von multinationalen Unternehmen in die Entwicklungsländer und der besonderen Probleme des Pharmaziesektors zu ziehen. Dabei geht es in erster Linie darum, die am häufigsten geäusserten Argumente und Gegenargumente zu sammeln, zu

analysieren und systematisch zu ordnen. Die Thesen stammen aus Geschäftskreisen, von Universitäten, Regierungen sowie internationalen Organisationen.

Ohne auf die dazu im Detail geäusserten Thesen und Antithesen einzugehen, sollen nachstehend die wichtigsten Vorwürfe, die den pharmazeutischen Sektor betreffen, stichwortartig aufgelistet werden. Dabei darf nicht vergessen werden, dass diese Branche einige ganz spezifische strukturelle Eigenheiten aufweist, die ihrerseits wiederum für die Politik der Unternehmen ausschlaggebend sind.

1. Organisation der Produktion

- Besonderheiten der Politik der direkten Investition
- Unvereinbarkeit der Forschungsziele mit den Bedürfnissen der Entwicklungsländer
- Inadäquate Struktur der lokalen Produktion
- Unnötige Differenzierung nach Marken

2. Preispolitik

- Mangel an Durchsichtigkeit und Einheit in der Preispolitik
- Festlegung der Transferpreise

3. Restriktive Politiken

- Nebenwirkungen der Patentpolitik
- Restriktionsklauseln in den Vereinbarungen
- Missbrauchspraxis der Unternehmen zur Erhaltung ihrer Marktstellungen

4. Perpetuierung der technologischen Abhängigkeit

- Fehlen von selbständiger Forschungstätigkeit
- Zweitrangige Bedeutung der lokalen Ressourcen

Patrizio Merciai: «Transfert de technologie: multinationales et pays en développement»
Herausgeber: Sandoz-Institut für gesundheits- und sozio-ökonomische Studien und Institut für europäische Studien der Universität Genf, Genf, 1982, 61 Seiten (französisch/englisch).

Schweizer Chemie im 1. Semester 1982: Umsatzindex + 3,8%, Produktionsindex + 2,0%, jedoch rückläufige Tendenz seit dem 2. Quartal 1982

Umsatz im 1. Semester 1982: + 3,8% gegenüber dem 1. Semester 1981

Der Umsatzindex der chemischen Industrie der Schweiz hat im 2. Quartal 1982 einen Indexstand von 139,3 Punkten (Basis: Durchschnitt 1975 = 100) erreicht. Trotz der Abnahme im 2. Quartal um 0,1% ergibt sich für das 1. Semester noch eine nominelle Zunahme von 3,8% gegenüber dem ersten Halbjahr 1981. Unter Berücksichtigung der Teuerung ergibt sich eine rückläufige Bewegung. Während im Vorjahr der schwache Schweizerfranken noch zu einer Verbesserung der Geschäftslage beigetragen hatte, wirkte sich die fühlbare Aufwertung unserer Währung zu Beginn des Jahres 1982 negativ auf die Exportmöglichkeiten aus. Die erhöhten Gesteuerungskosten konnten erneut nicht auf die Verkaufspreise überwälzt werden.

Produktion im 1. Semester 1982: + 2,0% gegenüber dem entsprechenden Vorjahressemester

Der von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) errechnete Pro-

duktionsindex erreichte im 2. Quartal 1982 einen Indexstand von 238,1 Punkten (Basis: 1965 = 100); im 1. Semester 1982 ist der Index gegenüber dem entsprechenden Vorjahressemester um 2,0% angestiegen.

Im Gegensatz zu 1981 ist seit dem 2. Quartal des laufenden Jahres sowohl beim Umsatz wie auch beim Produktionsindex eine rückläufige Tendenz festzustellen. Da über 80% der schweizerischen Produktion chemischer Produkte ins Ausland exportiert werden, kann erst bei einem Aufschwung in den wichtigsten Auslandsmärkten mit einer Verbesserung gerechnet werden. IC

Hoechst ist nicht zufrieden

Wenn die ziemlich düsteren Betrachtungen von Prof. Rolf Sammet, Vorstandsvorsitzender der Hoechst AG, mit Berichten des Verbandes der Chemischen Industrie und zwischendurch Gehörtem anderer Grossfirmen verglichen werden, ist für 1982 ein nahezu katastrophaler Ertragseinbruch bei der einst als «Paradepferd» der deutschen Wirtschaft apostrophierten Branche zu erwarten. Verantwortlich wird vorrangig die sog. «zweite Rezessionswelle» in den USA gemacht. Die seit 1980 nachlassende Binnenkonjunktur wurde bisher vom Auslandsgeschäft nicht nur kompensiert, sondern ertragsreich übertrifft; im laufenden Jahr wird wahrscheinlich nur ein mühsamer Ausgleich erreicht werden. «Wir erwarten für das Gesamtjahr ein reales Wachstum des Brutto sozialprodukts von max. 0,5%. Die Chemieproduktion dürfte allerdings um mindestens 1% zurückgehen», sagte Prof. Sammet voraus. Ohne Herbstaufschwung nach dem üblichen «Sommerloch» verschlechterte sich die Lage weiter; bis zum nächsten Frühjahr sieht man keine Besserung. Das 1. Halbjahr brachte Hoechst noch 5% Umsatzzunahme, die ausschliesslich vom Ausland herrührt. Im Inland wird keine Belebung erhofft; das Auslandsgeschäft hängt überwiegend von den Wechselkursen ab, zu denen die Umsätze umgerechnet werden müssen; die Gesamtzunahme wird auf etwa 3% geschätzt.

In der AG fiel der Export im 3. Quartal um 7% und brachte nur ein Plus von 2%. Der Umsatz (Januar-September) käme so auf ungefähr 9,3 Mrd. DM. Damit liegt der Mengenumsatz im Inland um 3%, im Export um 1% unter der Vergleichszeit 1981. Zu den Gebieten mit kleiner Zunahme gehören Anorganische Chemikalien, Farbstoffe, Pigmente, Tenside und Hilfsmittel, Fasern und Informationstechnik. Dabei spielt das höhere Preisniveau (Fasern) eine Rolle. Nach wie vor unbefriedigend sind Petrochemikalien und Kunststoffe mit Umsatzrückgang im Inland und Export. Die Folge ist eine ungenügende Kapazitätsauslastung bis teilweise 65% herunter, gleichbedeutend mit schlechterer Ertragslage. An eine Besserung glaubt man nicht. Das Mehr von 5% im Kunststoffabsatz kam aus der Lagerhaltung.

Nach diesem ersten Lagebericht aus der Chemie war die Mitteilung von Prof. Sammet vorauszusehen, dass Hoechst die bisherige

Dividende von 7 DM = 14% für das Jahr 1982 nicht halten kann. Das Rätselraten um die Kürzung ist gross, blieb aber freilich ohne Antwort. Wir schätzen zwischen 5 und 6 DM. Betont wurde jedoch, dass die Investitionen ungefähr auf Vorjahreshöhe verharren; auch für 1983 seien keine wesentlichen Abstriche vorgesehen. Für das Inland und Europa rechnet man ungefähr mit 800 Mio. DM. Da Hoechst USA in diesem Jahr mit einem nicht definierten, aber zweistelligen Millionenverlust abschliessen wird, werden dort wie im übrigen Ausland Strukturaufgaben anfallen.

Eine kleine Sensation war die Bekanntgabe des bedeutenden Anteilerwerbs der Kuweitis am bestehenden Grundkapital der Hoechst AG. Er soll «mehr als 24%, aber keine 25%» betragen. Nach momentanem Börsenkurs bedeutet das ca. 1,4 Mrd. DM. Schon im Sommer kursierten Berichte, das Scheich-

tum habe in der Stille und im Einverständnis mit dem Vorstand Anteile aus Banken-Besitz erworben. Eine Änderung in der Geschäftsführung bedeutet das nicht. Kuweit hat vor, sein Erdöl teilweise im eigenen Land zu verschiedenen petrochemischen Rohstoffen zu verarbeiten, und Hoechst dürfte — nach Andeutung der Verwaltung — aus der Kuweit-Schachtel preislichen Nutzen für die Rohstoffversorgung ziehen. Finanzkreise sehen auch einen Vorteil darin, dass mit dem Besitzwechsel aus dem Bestand der befreundeten Banken diese einen grösseren Spielraum für zukünftige Kapitalerhöhungen haben werden.

Diese erste Herbstprognose hat zweifellos Signalwirkung für das gesamte Chemiejahr. Eine allgemeine Dividendenrücknahme auch der anderen Grossen ist wahrscheinlich und wird ungefähr parallel zu dem künftigen Beschluss der Hoechst AG verlaufen. D.d.St.

Schweizerische Chemiefirmen im Weltmassstab: 3,4% Marktanteil im Jahre 1981

Die englische Fachzeitschrift «Manufacturing Chemist/Chemical Age» vergleicht jeweils die Umsätze der 200 grössten westlichen Chemie-Unternehmen. Aus der Erhebung für das Jahr 1981 geht hervor, dass der Anteil der vier bedeutendsten schweizerischen Chemiefirmen am Absatzmarkt der in die Studie einbezogenen «Grossen 200» insgesamt 3,4% (Vorjahr: 3,1%) betrug. Damit lag die Schweiz weiterhin an 6. Stelle hinter den Vereinigten Staaten, der Bundesrepublik Deutschland, Japan, Grossbritannien, den Niederlanden, aber noch vor Frankreich, Italien und Belgien.

Aus der untenstehenden Tabelle geht hervor, dass die Marktanteile der verschiedenen Länder im Zeitraum 1980/81 ziemlich starke Änderungen erfahren haben. Die USA konnten ihren Anteil um 4,4 Prozentpunkte auf 48,7% erhöhen, was die höchste Quote seit Bestehen dieser Statistik (1973) bedeutet. Andererseits musste Grossbritannien einen Rückgang seines Marktanteils von 10,4% auf 7,6% hinnehmen, nachdem dieser in den

vergangenen Jahren kontinuierlich angestiegen war. Grossbritannien liegt damit wieder auf dem Niveau von 1875/76. Der Marktanteil der Bundesrepublik Deutschland ging weiter zurück und erreichte 1981 noch 14,2%, was jedoch zu einem grossen Teil währungsbedingt ist.

Die Quote der EG-Länder ist im Zeitraum 1980/81 um 4,4 Prozentpunkte zurückgegangen und erreichte 1981 noch 32,5%. Von den EG-Staaten konnten nur die Niederlande ihren Anteil wesentlich erhöhen (von 2,9% auf 4,1%), während derjenige Belgiens ebenfalls leicht angestiegen ist (von 1,1% auf 1,3%). Von den Ländern ausserhalb der EG konnte die Schweiz ihre Quote von 3,1% auf 3,4% erhöhen, während Schweden ebenfalls eine leichte Verbesserung erreichen konnte. Japan hingegen musste einen Rückgang von 14,0% auf 12,1% hinnehmen und kehrt damit zu seinem traditionellen Marktanteil von 10-12% zurück.

In diesem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass diese Veränderungen nicht nur die Marktstärke der chemischen Industrie in den einzelnen Ländern reflektieren, sondern auch durch Währungsfluktuationen sowie Abgänge und Neuaufnahmen in die 200-er Liste verursacht werden können. IC

Marktanteile

Land:	1981	1980	1979	1978
Vereinigte Staaten	48,7%	44,3%	42,3%	45,0%
Bundesrepublik Deutschland	14,2%	14,7%	18,2%	15,3%
Japan	12,1%	14,0%	12,2%	10,5%
Grossbritannien	7,6%	10,4%	9,9%	9,1%
Niederlande	4,1%	2,9%	3,6%	3,3%
Schweiz	3,4%	3,1%	3,1%	3,4%
Frankreich	3,0%	3,3%	4,3%	2,8%
Italien	1,9%	2,4%	2,8%	2,7%
Belgien	1,3%	1,1%	1,2%	1,3%

Quelle: Manufacturing Chemist/Chemical Age, August 1982

Forschung, Wissenschaft

Electron Scattering Experiments: Gas Phase Reactions Involving Free Electrons*

Michael Allan

Institut de chimie physique de l'Université, CH-1700 Fribourg

Abstract

The electron scattering field and its implications for both basic scientific knowledge and practical applications are briefly introduced. A preliminary account of a new experiment within this field, a crossed beam study of the O^- /diatomic molecule reaction is then given. It was found that the studied molecules fall into two distinct classes with respect to associative electron detachment. In the first class, represented by O^-/CO and O^-/H_2 the liberated bond energy is transferred almost exclusively into the vibrational motion of the product molecule. In contrast, in the O^-/NO system a large fraction of the energy is given to the departing free electron.

The events which occur during the collision of a free electron with an isolated molecule in the gas phase have received much attention in the past 20 years. This renaissance of the electron scattering field has been initiated by the discovery by *George J. Schulz* in the 1960's of short-lived negative ions, also called resonances [1], as intermediate species in such collisions. The history and implications of this discovery have been described after the premature death of G. J. Schulz by scientists who actively participated in this research [2].

The importance of these resonances lies mainly in the fact that they increase the probability of energy transfer during the electron-molecule collision. The lifetime of such a transient negative ion or resonance, although at first sight esoterically short (mostly in the 10^{-11} – 10^{-15} s range) is still much longer than the time it takes a free electron with a few eV energy simply to pass a molecule without forming an intermediate complex. During this increased interaction time the probability of an energy transfer is much higher than in a simple collision. A dramatic example is the excitation of vibrational motion in a molecule by the impact of a few eV electron such as found for example in discharges. Before the discovery of resonances this probability was expected to be extremely small, based on the argument that the very light electron will not be able to set the heavy nuclei into motion, in much the same manner as a fly hitting an elephant will not

set it into motion. It was not until the discovery of resonances that this expectation was shown to be drastically wrong. The resonance causes very efficient vibrational excitation because the intermediate negative ion has a different equilibrium internuclear separation and the different potential which prevails during its lifetime sets the nuclei into motion. The resonant vibrational excitation was found to be several orders of magnitude larger than the "direct" excitation. This phenomenon is of the utmost importance for example in the discharge of the CO_2 laser, where in the initial step the kinetic energy of an electron is converted into vibrational excitation of a N_2 molecule.

To measure and theoretically understand these electron scattering phenomena has been a challenge to both experimentalists and theoreticians and the observed phenomena represent a beautiful demonstration of the laws of quantum mechanics. As an example the vibrational excitation in N_2 by electron impact can be mentioned, where the intermediate N_2^- shows a surprising "pseudovibrational" structure where the "vibrational" levels shift depending upon the channel of observation. This phenomenon has eluded explanation for some time and has then been rationalised by Herzberg by the so called boomerang model [3]:

This model is applicable to cases where the lifetime of the negative ion is comparable to the vibrational period of the molecule (that is around 10^{-14} s) such as the lowest N_2^- state. During this very short lifetime the nuclei do not have enough time to complete several vibrations and the usual definite vibrational levels literally do not have enough time to develop. Instead, after the formation of N_2^- , which has a longer equilibrium internuclear separation than N_2 itself, the nuclei start to move apart, are then turned back at the outer slope of the potential curve and return (boomerang motion). This motion will be carried out only once since at this point the N_2^- decays by electron detachment. The observed structure is then the result of interference of the outgoing and reflected nuclear waves. Thanks to the very short duration of the negative ion state a dynamic picture of moving nuclei appears from this experiment, instead of the usual stationary picture of

* Lecture given 2nd of June, 1982 at Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires, Université Paris-Sud, Orsay, France.

fixed vibrational levels which is obtained in experiments concerned with longer time scales (as for example infrared spectroscopy).

The knowledge of the properties of the resonances also turned out to be of great practical interest. They are often of dominant importance whenever free electrons and molecules are present. Thus the applications range from astrochemistry over laser plasmas to the design of magnetohydrodynamic generators [4]. Resonances have also been proposed as intermediates in ozone synthesis [4], an important commercial chemical production [5].

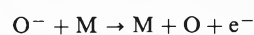
The results of these research activities have so far mostly been described in physics journals and were concerned with atoms and small molecules. However, the techniques which have been developed are finding increasing application in chemistry. Thus electron transmission spectroscopy, which measures negative electron affinities, has been used as a probe for the "experimental" unoccupied orbital energies [6]. Electron energy loss spectroscopy has been used to determine the energies of triplets and other normally inaccessible states of molecules which are of importance in photochemistry [7]. The applications of these two techniques in chemistry are presently exploited in Fribourg [8, 9].

A major limitation of the conventional experiments described above where free electrons are collided with molecules is that the processes observed are "vertical", the observations being confined to the Franck-Condon region. The possibility to overcome this limitation and learn something about the processes far from the equilibrium nuclear configurations of the neutral ground state molecule was the strongest incentive for the original research which has been carried out at Yale University and is concerned with electron detachment in the collisions of a stable atomic negative ion with atoms and diatomic molecules and observing the process by means of the ejected electrons. The following section gives a preliminary account of the associative electron detachment in collisions of O^- with CO, H_2 and NO. Full description of the experiments and the apparatus developed for this study will be published later [10].

Associative electron detachment is an ion-molecule reaction of the form.



where M is a diatomic molecule and MO is a product triatomic molecule. The excess energy E is equal to the liberated bond energy minus the electron affinity of the oxygen atom (1.46 eV) and is partitioned between the vibrational-rotational modes of the product molecule and the kinetic energy of the outgoing electron. In this study we concentrate on very low incident O^- kinetic energies where associative detachment is the only energetically allowed process leading to electron detachment. Collisional detachment



where the kinetic energy of the incident O^- is used to overcome the electron affinity of the oxygen atom, becomes energetically allowed for incident O^- energies larger than 1.46 eV.

We studied the detachment process in a crossed beam apparatus where an O^- beam of variable energy is crossed with an effusive gas beam. The detached electrons are collected at a variable angle respective to the O^- beam, energy analysed and counted.

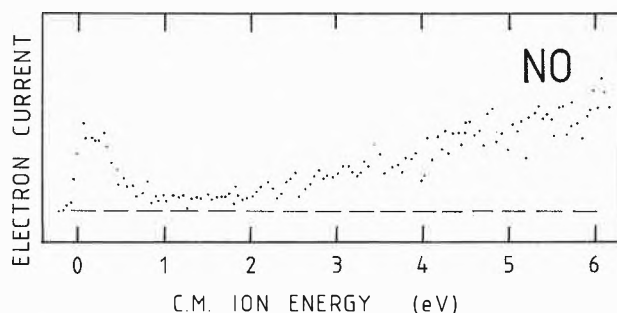


Fig. 1: Dependence of the detached electron signal in O^-/NO collisions on the O^- center of mass kinetic energy. Angle of observation is 90° .

Fig. 1 shows the yield of the detached electrons as a function of the O^- kinetic energy. A large cross section is observed in the associative detachment region below 1 eV, followed by a minimum and then a gradual rise above 1.46 eV where collisional detachment also becomes energetically allowed. This observation is consistent with the picture obtained previously by Comer and Schulz [11] from total detachment cross sections in O^-/H_2 , O^-/CO and O^-/N_2 . The behaviour seems to be general for all molecules which form stable compounds with the oxygen atom and where associative detachment is energetically possible (class 2 in the classification scheme of ref. [11]).

To characterize the reaction in the interesting associative detachment region, 0–1 eV, knowledge of the final (vibrational) state distribution of the product triatomic molecule is required. We obtained this information from the measured kinetic energies of the ejected electrons.

All three ion molecule reactions are strongly exothermic and the present experiment gives information about the partition of the available energy between the internal vibrational-rotational modes of the product triatomic molecule and the kinetic energy of the outgoing electron. The detached electron spectra are compared in Fig. 2. The spectra were recorded with O^- center-of-mass energies of 0.2, 0.1, and 0.3 eV for CO, H_2 and NO, respectively, and were found to vary little within the O^- energy range 0.1–0.5 eV. They are thus representative of very low O^- energies.

In CO and H_2 the electrons concentrate at low energies, 0–0.3 eV, much less than the corresponding reaction exothermicities of 4 eV and 3.5 eV. In contrast, a broad

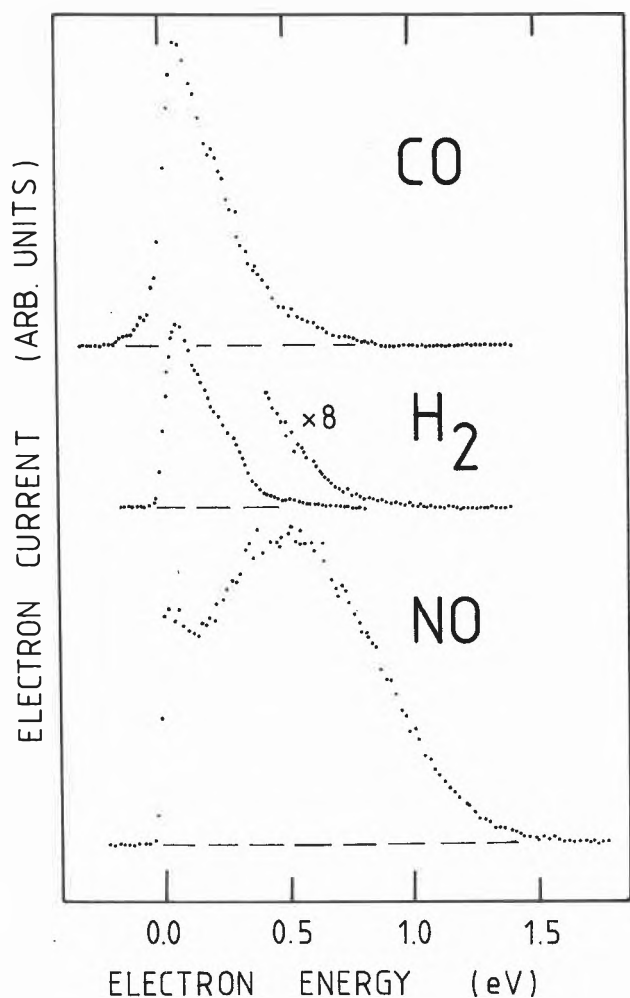


Fig. 2: Energy spectra of the detached electrons in collisions of O^- with diatomic molecules, observed at 90° . The spectra are not corrected for variations in instrument transmission with energy.

energy distribution is observed in the O^-/NO system, extending up to the allowed limit of 1.65 eV given by the reaction exothermicity for zero energy O^- ions. Thus, in the case of CO and H_2 , virtually all the reaction exothermicity appears as internal vibrational-rotational excitation of the product molecule, whereas in the case of NO a significant fraction of the available energy is transferred to the outgoing electron.

It may be seen that we encounter two distinctly different types of behaviour among these systems. In the first class including the O^-/CO and O^-/H_2 systems essentially all the available energy is left as vibrational-rotational excitation of the product. In the second class, represented by the O^-/NO system, low lying vibrational-rotational states of the product NO_2 are also populated with significant probability and a large fraction of the available energy is transferred to the outgoing electron. The absence of vibrational structure indicates that all vibrational and many rotational states are populated to a

certain degree without pronounced selection. These observations should be important for further development of the active field of collisional detachment theory and will have bearing on the physics of the upper atmosphere. The last system, O^-/NO represents a phenomenologically interesting case, where chemical energy of the O-NO bond is not degraded as heat as one might expect, but appears as the kinetic energy of a free electron. It could be called, therefore, a "chemical" source of free electrons.

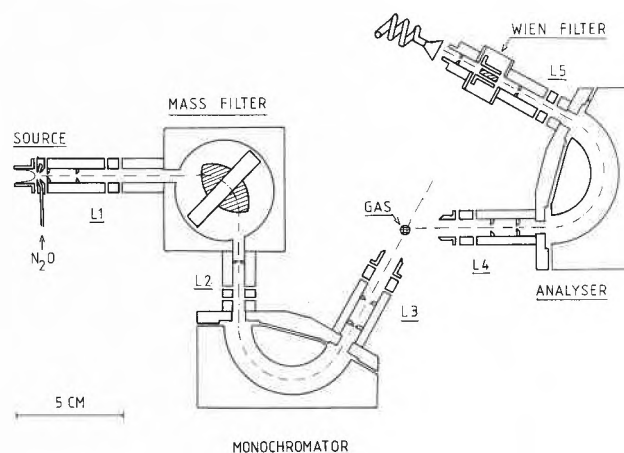


Fig. 3: Diagram of the electron/ion impact spectrometer developed for the electron detachment experiments. L1-L5 are electrostatic lenses.

By far the greatest effort involved in these experiments so far has been invested in the construction of the apparatus. Its details will be published later [10] and only a brief description is given here. The diagram is given in Fig. 3. It is a crossed beam type instrument where an energy and mass selected beam of O^- ions crosses an effusive gas beam from a nozzle. The detached electrons are collected at a variable angle, energy and mass analyzed and counted. The O^- ions are formed in dissociative attachment in N_2O at the surface of a hot thoria coated iridium filament, traverse a magnetic sector mass filter and a 150° spherical condenser-type electrostatic energy selector. The scattered particles are energy analyzed by another 150° spherical condenser-type energy selector, electron or ion detection is selected by a Wien-type analyzer and the particles are finally counted with a channel electron multiplier. The instrument allows switching from O^- beam to electron beam by merely changing the solenoid current of the magnetic sector mass analyzer and keeping all other conditions constant. Thus, for calibration purposes, electron scattering in He was used. The energy scale of the detector was calibrated on the sharp features $1^1S \rightarrow 2^3S$ threshold excitation by electron impact in He. The experimental parameter requiring particular attention in the present experiment is the uniformity of detector transmission over the very large dynamic range of energies between near zero and 1.7 eV. The transmission

curve has been determined by the standard technique using the uniform ionization continuum near threshold in He. The curve obtained with the present instrument has a deviation of the signal from a constant of the order of $\pm 20\%$ and the onset of electron detection is around 0.05 eV. The most serious imperfection is the rapid variation of the transmission around 0.2 eV. The similar structure around 0.2 eV in the O^- , NO spectrum in Fig. 1 might be entirely due to this nonuniformity in detector transmission.

The particular requirements of the experiment necessitate the use of special materials. Thus all electron and ion optics are made of molybdenum, known to have very uniform surface potentials. Most structural parts are made of titanium, in order to avoid the weak magnetism often associated with stainless steel.

In conclusion, low energy, high resolution electron scattering experiments have brought a large amount of information of both fundamental scientific interest and practical importance. The experimental methods developed in this field are likely to find increasing applications in chemistry in the future.

The construction of the ion collision apparatus and the electron detachment experiments were carried out at Yale University and I would like to express my thanks to Prof. S. F. Wong for his support during this work.

References

- 1 G. J. Schulz: *Rev. Mod. Phys.* 45, 378 and 423 (1973).
- 2 M. A. Biondi, A. Herzenberg and C. E. Kuyatt: Resonances in Atoms and Molecules, *Physics Today*, Oct. 1979, p. 44.
- 3 E. T. Birtwistle and A. Herzenberg: *J. Phys. B* 4, 53 (1971).
- 4 A. V. Phelps in *Electron-Molecule Scattering*, edited by S. C. Brown, Wiley 1979, chap. 2.
- 5 M. Fischer and H. R. Zeller: *Chimia* 36, 213 (1982).
- 6 K. D. Jordan and P. D. Burrow: *Acc. Chem. Res.* 11, 341 (1978).
- 7 S. Trajmar: *Acc. Chem. Res.* 1980, 14.
- 8 M. Allan, E. Haselbach, M. von Büren and H.-J. Hansen: *Helv. Chim. Acta* 1982, in print.
- 9 M. Allan: *Helv. Chim. Acta* 1982, in print.
- 10 S. F. Wong and M. Allan: in preparation.
- 11 J. Comer and G. J. Schulz: *Phys. Rev. A* 10, 2100 (1974).

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Some Novel Liquid Crystalline Perhydro-6-cyclohexyl-2-naphthalenol Derivatives *

Wolfgang Sucrow ** and Herbert Wolter

Fachbereich Chemie, University of Paderborn, D-4790 Paderborn, Germany

Abstract

The stereoselective synthesis of the title compound **5a** is described. The esters **5b-1** and ethers **5m-v** exhibit remarkable nematic ranges given in tables 1 and 2. Compounds **6** and **7** were also prepared.

In 1978 R. Eidenschink and co-workers [1] discovered the nematic behaviour of bicyclohexyl derivatives. Since that time, aliphatic liquid crystals have enjoyed rising atten-

tion [2], because of their stability against UV-light, their low melting points, their low viscosity, and particularly, their low optical anisotropy (low birefringence) that makes them ideal materials for dielectrics in twisted cells with highly angle independent contrast.

We believed that a number of aliphatic structures with liquid crystalline behaviour may be designed as segments of the steroid skeleton since some steroid derivatives, as e. g. cholestanol esters were long known to exhibit cholesteric behaviour. Moreover, in the steroid framework all the rings and the substituent in position 3 are connected in an all-*trans*, equatorial manner, thus securing the required elongated shape of the molecules.

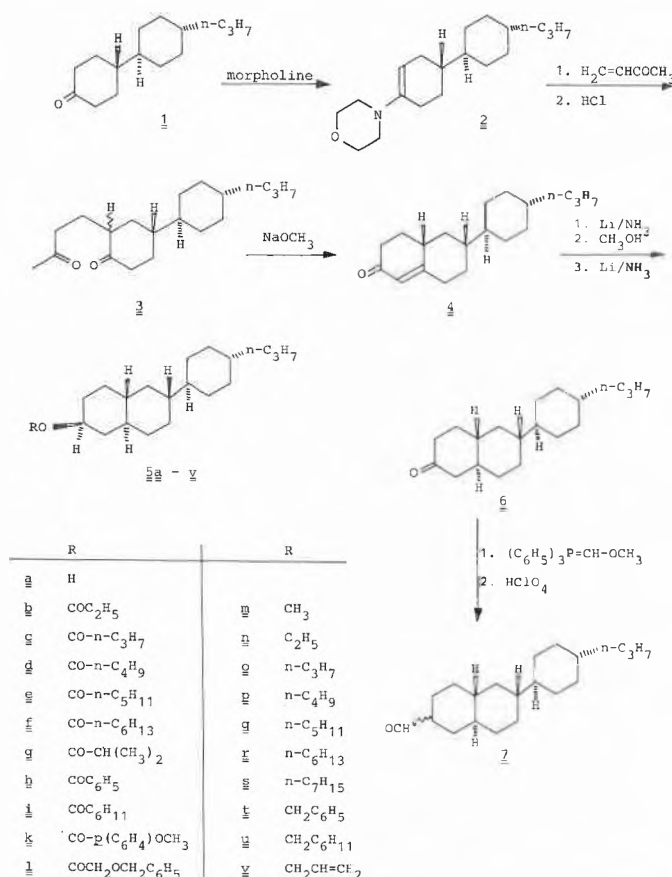
* Received October 28, 1982.

** Prof. Dr. W. Sucrow, author to whom correspondence may be addressed.

Recently we were able to show that perhydrophenanthrenes fulfilled such expectations [3]. Cyclohexyldecalins as segments of D-homosteroids were our next target. A recent paper by *Petrzilka* and *Schleich* [4] on this class of compounds prompts us to disclose our own results in this field.

The *trans*-ketone **1** [5] (pure according to glc and ^{13}C -nmr) was transformed into the enamine **2**. Alkylation with methyl vinyl ketone and cautious acid hydrolysis in the cold gave the diketone **3** as 1:1-mixture of the two stereoisomers, at elevated temperature a mixture with 80% of the 3-oxobutyl substituent in an equatorial and 20% in an axial position resulted. Crystallization from ethanol improved this relation to 95:5. The latter relation of the two stereoisomers prevailed after ring closure with sodium methanolate to the ketone **4**. Pure (4aR,6R; 4aS,6S)-**4**, 4a, 5, 6, 7, 8-hexahydro-6-(*trans*-4-propylcyclohexyl)-2(3H)-naphthalenone **4** could be obtained by crystallization from ether. Repeated Birch reduction with an intermediate addition of methanol gave pure (2S,4aR,6R,8aS; 2R,4aS,6S,8aR)-decahydro-6-(*trans*-4-propylcyclohexyl)-2-naphthalenol **5a** which was subsequently acylated to the esters **5b-l** and alkylated to the ethers **5m-v**. The purity of the compounds **4** and **5a** was thoroughly checked by glc and ^{13}C -nmr.

Scheme 1:



The alcohol **5a** is not mesogenic. The phase transition points and the nematic ranges of the esters **5b-l** and of the ethers **5m-v** are given in tables 1 and 2.

Table 1: Phase transitions and nematic ranges (°C) of the esters **5b-l***

Compound	C	N	I	ΔT
5b	85.6 ± 0.3	142.6 ± 0.2	57.0	
5c	66.7 ± 0.3	133.1 ± 0.2	66.4	
5d	55.2 ± 0.2	121.1 ± 0.1	65.9	
5e	70.2 ± 0.3	118.9 ± 0.1	48.7	
5f	74.0 ± 0.3	110.4 ± 0.1	36.4	
5g	69.0 ± 0.4**	114.7 ± 0.3	45.7	
5h	103.0 ± 0.2	199.4 ± 0.2	96.4	
5i	95.2 ± 0.2***	142.6 ± 0.4	47.4	
5k	101.0 ± 0.2	281.5 ± 0.2	180.5	
5l	(81.3 ± 0.5)	111.5 ± 0.5	monotropic	

* C = crystalline, N = nematic, I = isotropic, ΔT = nematic range

** monotropic smectic at 55.7 ± 0.3 °C

*** smectic-nematic, the phase transition crystalline-smectic is at 94.3 ± 0.3 °C

Simple Birch reduction of **4** gave the saturated ketone **6**. Wittig reaction of the latter with methoxymethylene triphenylphosphorane and subsequent hydrolysis with dilute acid afforded the aldehyde **7** as an 85:15 mixture of the two stereoisomers. The one with an equatorial aldehyde group exhibited a nematic range of at least 50 °C but could not yet completely be freed from its axial counterpart.

Table 2: Phase transitions and nematic ranges (°C) of the ethers **5m-v***

Compound	C	N	I	ΔT
5m	54.0 ± 0.5	98.1 ± 0.1	44.1	
5n	56.5 ± 0.5	116.8 ± 0.2	60.3	
5o	43.4 ± 0.3	103.0 ± 0.2	59.6	
5p	53.0 ± 0.5	110.6 ± 0.4	57.6	
5q	52.0 ± 0.5	104.2 ± 0.1	52.2	
5r	59.5 ± 0.3	103.8 ± 0.1	44.3	
5s	60.2 ± 0.5	99.0 ± 0.1	38.8	
5t	67.1 ± 0.2	110.8 ± 0.5	43.7	
5u	68.4 ± 0.3	118.9 ± 0.2	25.7**	
5v	46.0 ± 0.5	102.0 ± 0.5	56.0	

* C = crystalline, N = nematic, I = isotropic, ΔT = nematic range

** smectic-nematic at 93.2 ± 0.3 °C

Acknowledgements

We thank Mr. *T. Blümel* for his assistance in obtaining the phase transition data. Financial support of the Fonds der Chemischen

Industrie and of E. Merck, Darmstadt, is gratefully acknowledged.

References

- 1 R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, and L. Pohl: *Angew. Chem.* 90, 133 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed.* 17, 133 (1978).
- 2 H.-J. Deutscher, H. M. Vorbrodt, and H. Zaszke: *Z. Chem.* 21, 9 (1981); R. Eidenschink, *Kontakte (Merck) 1979* (1), 15.
- 3 H. Minas, H.-R. Murawski, H. Stegemeyer, and W. Sucrow: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1982, 308.
- 4 M. Petrzilka, and K. Schleich: *Helv. Chim. Acta* 65, 1242 (1982); F. Hoffmann-La Roche & Co. AG (inventors M. Petrzilka, and K. Schleich) DOS 31 50 312 A1 (22. 7. 1982); see also M. Cereghetti, R. Marbet, and K. Schleich, *Helv. Chim. Acta* 65, 1318 (1982).
- 5 Gift of E. Merck, Darmstadt, Germany.

Phosphoranaloga von Aminosäuren und Peptiden: * Kettenverlängerung von Carbonylverbindungen

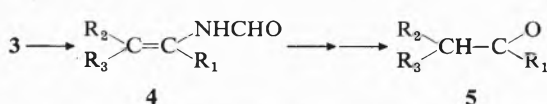
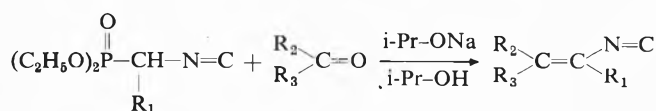
Janusz Rachoń **

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, 80-952 Gdańsk, Polen

Abstract

Synthesis of carbonyl compounds 5 involving the Wittig-Horner reaction of diethyl-1-isocyanoalkylphosphonate 1 with carbonyl compounds 2 and subsequent hydrolysis of the vinyl isocyanides 3 formed is reported.

In der Fortführung unserer Untersuchungen über die präparative Bedeutung von Isocyanalkanphosphonsäuren [1] beschäftige ich mich zur Zeit mit Umsetzungen α -metallierter Isocyanalkanphosphonsäuren mit Carbonylverbindungen – wobei als Ergebnis der Wittig-Horner-Olefinierung Vinylisocyanide 3 entstehen. Vinylisocyanide 3 sind von grossem präparativem Interesse. Durch ihre aktivierte Doppelbindung sind sie in der Lage, als Michael-Akzeptoren zu reagieren. Ausserdem stellen Vinylisocyanide maskierte Enamine dar. Durch säurekatalysierte Hydrolyse sollten sie über N-Formylenamine 4 Carbonylverbindungen 5 liefern.



Ich habe festgestellt, dass Isocyanalkanphosphonsäure-di-ethylester 1 nicht nur mit Butyllitium [2], sondern auch mit Alkoholaten als Base mit Carbonylverbindungen quantitativ Vinylisocyanide 3 liefert.

Vinylisocyanide 3 lassen sich mit hohen Ausbeuten zu Carbonylverbindungen hydrolysieren.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Die Vorteile dieser Methode gegenüber den bekannten, die von Vinyläthern [3], 2-Azadienen [4] oder Vinylthioäthern [5] ausgehen, liegen darin, dass sie hohe Ausbeuten (68%–91%) liefert, als Eintopfverfahren verwendet werden kann, wobei die Ausgangsprodukte leicht zugänglich sind (einfache Reaktionsbedingungen: Raumtemperatur, Natriumisopropanolat als Base).

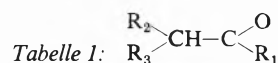
Die hier beschriebene Wittig-Horner-Olefinierung und die anschliessende Hydrolyse der gebildeten Vinylisocyanide 3 dürfte als eine allgemein anwendbare Synthese für Carbonylverbindungen betrachtet werden.

* Eingegangen am 2. November 1982.

VIII. Mitteilung über Phosphoranaloga von Aminosäuren und Peptiden.

VII. Mitteilung [1].

** Dr. J. Rachoń, Instytut Chemii i Technologii Organicznej oraz Żywnościowej Politechniki Gdańskiej, ul. Majakowskiego 11/12, 80-952 Gdańsk, Polen.



R ₁	R ₂	R ₃	Ausbeute % d. Th.	Kp/mm Hg °C	2,4-Dinitrophenylhydrazone von 5 Smp. °C
H-	(CH ₃) ₂ CH-	H-	86 ^{b)}		122-123
H-	(CH ₃) ₃ C-	H-	76 ^{b)}		146-147
H-	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		91 ^{b)}		157-158
H-	C ₆ H ₅ -	CH ₃ -	83 ^{a)}	60/1	135
H-	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	90 ^{a)}	119/1	147-148
CH ₃ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅	83 ^{a)}	152-154/1	143-144
CH ₃ -	(CH ₃) ₃ C-	H-	62 ^{b)}		101-102

Die gefundenen IR- und H-NMR-Spektren entsprechen der Struktur der aufgeführten Verbindungen. Die gefundenen C-, H-Analysenwerte stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den berechneten Werten überein.

a) Methode A

b) Methode B

Experimenteller Teil

Isocyanmethylphosphonsäure-diethylester **1a**: Diesen erhielt man nach Lit. [6].

Isocyanethylphosphonsäure-diethylester **1b**: Diesen erhielt man nach Lit. [6].

Carbonylverbindungen **5**. Allgemeine Vorschriften.

Methode A: 0,6 g (0,024 mol) NaH wurde in 15 ml Isopropanol gelöst und 0,024 mol **1** in 10 ml Isopropanol zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde mit 0,02 mol Carbonylverbindungen **2** (Acetophenon, Benzophenon) in 10 ml Isopropanol versetzt und 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 120 ml 6N HCl zugegeben und 2 Std. bei 100°C gekocht. Anschliessend wurde dreimal mit je 75 ml Benzol extrahiert, die organische Phase getrocknet und im Vac. abgesogen. Der Rückstand wurde im Vac. destilliert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefasst.

Methode B: Isolierung von **5** als 2,4-Dinitrophenylhydrazone. 0,6 g (0,024 mol) NaH wurde in 15 ml Isopropanol gelöst und 0,024 mol **1** in 10 ml Isopropanol zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde mit 0,02 mol einer entsprechenden Carbonylverbindung **2** (Isobutyraldehyd, Pivalylaldehyd, Cyclopentanon) versetzt und 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zusatz von 3 g Oxalsäuredihydrat wurde 1 Std. bei Raumtemperatur weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 30 ml 6N HCl und 4,36 g (0,022 mol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt und 1 Std. bei 60°C gekocht. Dann wurde das Reak-

tionsgemisch abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefasst.

Herrn Professor Dr. U. Schöllkopf danke ich für die grosszügige Förderung. Die Arbeit wurde von der Alexander von Humboldt-Stiftung durch ein Stipendium unterstützt.

Literatur

- 1 J. Rachoń und U. Schöllkopf: Liebigs Ann. Chem. 1981, 1693.
- 2 a) U. Schöllkopf und R. Schröder: Tetrahedron Lett. 1973, 633.
b) U. Schöllkopf, R. Schröder und D. Stafforst: Liebigs Ann. Chem. 1974, 44.
- 3 a) S. G. Levine: J. Am. Chem. Soc. 80, 6150 (1958).
b) G. Wittig und E. Knauss: Angew. Chem. 71, 127 (1959).
- 4 A. Dehnel, J. P. Finet und G. Lavielle: Synthesis 1977, 474.
- 5 a) E. J. Corey und J. I. Shulman: J. Org. Chem. 35, 777 (1970).
b) M. Mikołajczyk, S. Grzejszczak, A. Chęczyńska und A. Zatorski: J. Org. Chem. 44 2967 (1979).
- 6 J. Rachoń, U. Schöllkopf und T. Wintel: Liebigs Ann. Chem. 1981, 709.

Editorial Remark

Readers interested in the paper that appeared in CHIMIA 36, 343 (1982)

Sayed Mahmoud M. Elshafie,

Transalkylation and Transphenylation of Quaternary Pyridinium Salts: Conversion of Primary Amines Into bis-Homologous Acids

are urgently invited to read also the publication

Alan R. Katritzky and Sukhpal S. Thind,

Reactions of N-Substituted Pyridinium Cations with Carbocations: 5,6,8,9-Tetrahydro-7-phenylbisbenzo[ah]acridine, a Superior Leaving Group.

J. of the Chem. Soc. Perkin I 1981, p. 661-663.

Vortragsreferate

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Herbstversammlung in Bern, 15. Oktober 1982
Dr. Roland Maurice Wenger, Preclinical Research, Sandoz Ltd.,
CH-4002 Basel

Total Synthesis of Cyclosporin*

1. Introduction

Cyclosporin** is a metabolite isolated from the culture broths of the fungal species *Tolypocladium inflatum* Gams previously known as *Trichoderma polysporum* (Link ex Pers.) Rifai. The isolation of the fungus, its fermentation conditions and its taxonomy were described by Dreyfuss et al. (1976).

The structure of Cyclosporin was established by chemical degradation together with X-ray crystallographic analysis of an iodo-derivative and first published by Rügger et al. (1976) and Petcher et al. (1976).

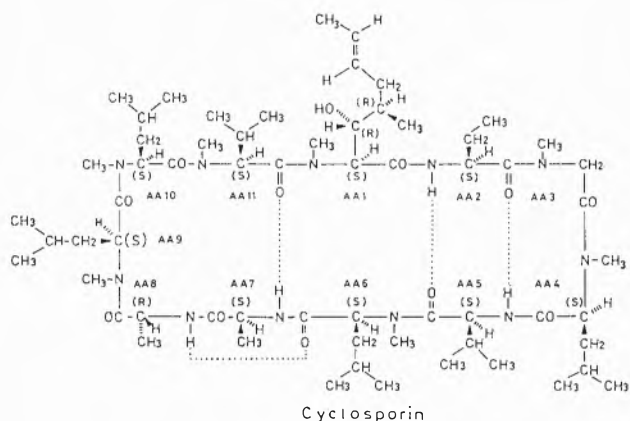


Fig. 1: Cyclosporin ($C_{62}H_{111}N_{11}O_{12}$)—(M. W. 1202)

Cyclosporin (Fig. 1) is a neutral, hydrophobic cyclic peptide composed of eleven amino acid residues, all having the *S*-configuration of the natural L-amino acids with the sole exceptions of the D-alanine in position 8, which has the *R*-configuration and sarcosine in position 3. Seven amino acids are *N*-methylated. They are in position 1, 3, 4, 6, 9, 10 and 11. Ten of the amino acids are known aliphatic amino acids, they are α -aminobutyric acid in position 2, sarcosine in position 3, *N*-methylleucine in position 4, 6, 9 and 10, valine in position 5,

alanine in position 7, D-alanine in position 8 and *N*-methylvaline in position 11. These amino acids were readily characterised following acidic hydrolysis of Cyclosporin.

One amino acid was hitherto unknown. This is the amino acid in Position 1, which was reported as the 'C-9-amino acid' being composed of 9 carbon atoms. The C-9-amino acid is also *N*-methylated. This amino acid, which was found for the first time in Cyclosporin, has never previously been isolated or known in free form. Only the isolation of artefacts and derivatives has been reported by Rügger et al. (1976).

The *N*-Methyl-C-9-amino acid is in accordance with the Cahn-Ingold-Prelog nomenclature (2*S*, 3*R*, 4*R*, 6*E*)-3-hydroxy-4-methyl-2-methylamino-6-octenoic acid. This amino acid was first isolated, following the stereospecific total synthesis reported below.

2. Strategy of the synthesis of the *N*-methyl-C-9-amino acid: three main operations (Fig. 1)

(*R,R*)-(+)—Tartaric acid was used as the basic optically active building block in the synthesis and modified in three major operations to introduce successfully the features of the C-9-amino acid. In the first operation one hydroxy group of the (*R,R*)-(+)—tartaric acid molecule was incorporated with the correct configuration and one hydroxy group of the original tartaric acid structure is replaced by a methyl group accompanied by inversion of configuration. This provides the asymmetric centres at C-3 and C-4 of the C-9-amino acid. The second operation consists of introducing the side chain with its *trans* double bond. In the third operation the methylamino and the carboxyl groups are introduced via a cyclic intermediate permitting stereochemical control during the formation of the asymmetric centre at C-2.

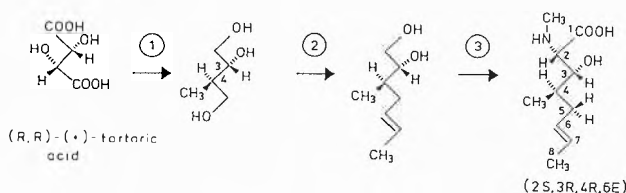


Fig. 2: Strategy of the synthesis of the *N*-methyl-C-9-amino acid: 3 main operations.

3. Synthesis of Cyclosporin

3.1. Choice of the cyclisation step (Fig. 1)

In the synthesis of Cyclosporin, cyclisation is effected at the peptide bond between the L-alanine in position 7 and the D-alanine in position 8. Bond formation between *N*-methylated amino acids present more difficulties than for non-*N*-methylated derivatives. For this reason bond formation between the only consecutive pair of non-*N*-methylated amino acids in cyclosporin was chosen for the cyclisation step.

3.2. Strategy used for the synthesis of the undecapeptide

A fragment condensation technique introducing the C-9-amino acid at the end of the synthesis was used for the synthesis of the linear undecapeptide. In this way the number of steps after the introduction of the C-9-amino acid is minimised. The peptide

* For the research work presented in this lecture (given in French) the author received the Ruzicka-Preis 1982. See *Chimia* 36, 449 (1982). Part of the work has already been presented at the Seventh Symposium on Synthesis in Organic Chemistry organised by the Royal Society at Cambridge Perkin Division in Oxford, 21–23 July 1981 and at an International Symposium on Cyclosporin A held at Cambridge (England) from 16–18 September 1981. The synthesis of cyclosporin has been presented at the autumn sessions of the Swiss Chemical Society in Bern, 16 October 1981 (first part) and 15 October 1982 (second part).

** For nomenclature, see R. Wenger, *Chemistry of Cyclosporin*, in "Cyclosporin A" (Ed. D.J.G. White) pp. 19–34 (Elsevier Biomed. Amsterdam 1982).

fragments are built up in the direction shown, in Fig. 3, by the arrows using the step sequence which is indicated numerically.

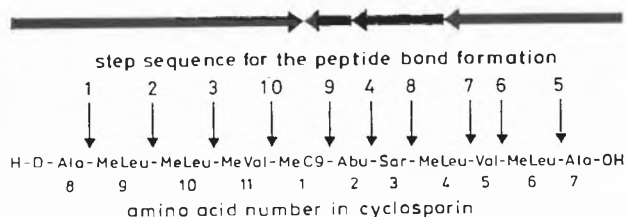


Fig. 3: Strategy used for the synthesis of the peptides.

Bonds 1, 2 and 3 were first made and the tetrapeptide BOC-D-Ala-MeLeu-MeLeu-MeVal-benzylester synthesized. The benzylester of this tetrapeptide could not be made starting from the right, by making the bond 3 first, because of instantaneous formation of a diketopiperazine ring when working with the dipeptide H-MeLeu-MeVal-benzylester. Bond 4 was made and the dipeptide BOC-Abu-Sar-benzylester synthesized.

The tetrapeptide BOC-MeLeu-Val-MeLeu-Ala-benzylester was synthesized by forming bonds 5, 6 and 7 in that order. Then by forming the bond 8, the hexapeptide BOC-Abu-Sar-MeLeu-Val-MeLeu-Ala-benzylester was prepared. Following the formation of bond 9 and the synthesis of the heptapeptide H-MeC9-Abu-Sar-MeLeu-Val-MeLeu-Ala-benzylester, the final amide linkage—the bond 10—was made to produce the undecapeptide BOC-Ala-MeLeu-MeLeu-MeVal-MeC9-Abu-Sar-MeLeu-Val-MeLeu-Ala-benzylester. Cyclosporin (Fig. 4) is obtained in a yield of 35%, if cyclisation is effected on the undecapeptide with a free amino group and a free carboxyl group.

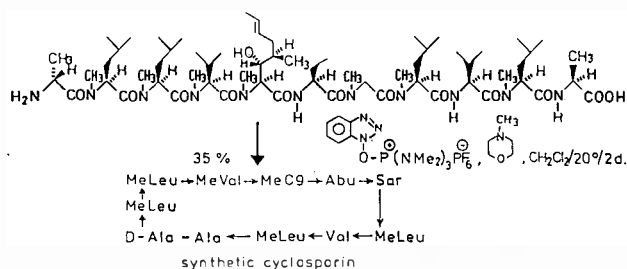


Fig. 4: Cyclisation of the undecapeptide to cyclosporin.

4. Conclusion

The stereospecific synthesis of the *N*-methyl-C9-amino acid allowed, for the first time, the isolation and characterisation of this new amino acid.

The use of this amino acid in the total synthesis of Cyclosporin demonstrates that it is possible to synthesize peptides with *N*-methyl-amino acids without appreciable epimerisation occurring during peptide bond formation, even in the case of peptides with consecutive *N*-methyl-amino acids such as in Cyclosporin. The successful total synthesis of Cyclosporin also opens the way to the preparation of tools needed to attack the many unanswered questions concerning the mechanism of action of the drug.

References

M. Dreyfuss, E. Härrli, H. Hofmann, H. Kobel, W. Pache and H. Tschertter: Cyclosporin A and C. New metabolites from *Trichoderma polysporum* (Link ex Pers.) Rifai. Eur. J. Appl. Microbiol. 3, 125 (1976).

T. J. Petcher, H. P. Weber and A. Rügger: Crystal and molecular structure of an iodo-derivative of the cyclic undecapeptide cyclosporin A. Helv. Chim. Acta. 59, 1480 (1976).
A. Rügger, M. Kuhn, H. Lichti, H. R. Loosli, R. Huguenin, C. Quiquerez and A. von Wartburg: Cyclosporin A, ein immunosuppressiv wirksamer Peptidmetabolit aus *Trichoderma polysporum* (Link ex Pers.) Rifai. Helv. Chim. Acta. 59, 1075 (1976).

Chemische Gesellschaft Zürich

17. November 1982

Prof. Dr. Jürgen Hinze, Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, Universitätsstrasse, D-4800 Bielefeld 1

Elektronegativität; Relikt oder Renaissance?

Die qualitativen Begriffe Elektronegativität, ionischer Charakter und partielle Ladung wurden von L. Pauling zur verstehenden Beschreibung der Natur der chemischen Bindung mit grossem Erfolg eingeführt und popularisiert [1]. Obwohl, oder gerade weil, sich diese Begriffe einer exakten quantenmechanischen Herleitung entziehen, konnten sie in der Chemie vielseitige Anwendung finden, um Moleküleigenschaften und Reaktivitäten zu ordnen und (erklärend) deutend zu verstehen. Die dabei erkannte Abhängigkeit der Elektronegativität eines Atoms von dem Valenzzustand des Atoms im Molekül könnte mit der von R. S. Mulliken vorgeschlagenen Definition der Elektronegativität [2]

$$\chi = \frac{I + E}{2} \quad (1)$$

berücksichtigt werden, indem als Ionisierungspotential, I , und Elektronenaffinität, E , nicht die Werte der Atome in ihrem Grundzustand, sondern diejenigen für die entsprechenden Valenzzustände verwendet werden. Diese Werte und damit Valenz-Orbital-Elektronegativitäten lassen sich indirekt aus bekannten Atomspektroskopischen Daten bestimmen [3]. Damit und mit der Einsicht, dass Elektronegativität – von Pauling beschrieben als die Kraft eines Atoms in einem Molekül, Elektronen an sich zu ziehen – ein elektrisches Potential sein sollte, d. h. die partielle Ableitung der Energie, W_A , eines Atoms nach der Besetzungszahl, n_{A_i} , eines Orbitals i des Atoms

$$\chi_{A_i} = \frac{\partial W_A(n_{A_i})}{\partial n_{A_i}} \quad (2)$$

eröffnete sich die Möglichkeit, den Zusammenhang zwischen Elektronegativität, ionischem Charakter und partieller Ladung in einer lokalisierten 2-Elektronen-Bindung zu deuten [4]. Gleichung (2) verlangt natürlich, dass die Besetzungszahl, n , eine kontinuierliche Variable ist, was quantenmechanisch verstanden als Dichtematrix-Element zulässig ist. Weiterhin sollte die Energie eines Atoms, W , als einfache Funktion von n angegeben werden können. Letzteres ist in sehr guter Näherung durch einen Potenzansatz möglich

$$W(n) = a + bn + en^2, \quad (3)$$

wobei

$$b = 1/2 (3I - E) \quad (4)$$

und

$$c = 1/2 (E - I) \quad (5)$$

Der Parameter a , der den Nullpunkt der Energieskala festlegt, wird hier für relative Energiewerte nicht benötigt.

Mit diesen Überlegungen ergibt sich nach Gl. (2) die Elektronegativität eines Valenzorbitals in Abhängigkeit von dessen Besetzungszahl, n , als

$$\chi(n) = b + 2cn, \quad (6)$$

wobei zunächst nur die Werte für $n=0, 1$ und 2 von Bedeutung sind; vor allem der Wert für $n=1$ wird identisch mit dem der Elektronegativitäts-Definition von Mulliken, Gl. (1).

Mit dem Konzept des Orbitalelektronegativitäts-Ausgleiches in der Bindung erhält man die Ladungsverschiebung, q , von Atom B zum Atom A als

$$q = \frac{\chi_A - \chi_B}{2(c_A + c_B)} \quad (7)$$

und damit den Zusammenhang zum ionischen Charakter der Bindung und zu partiellen Ladungen.

Der hier zugrunde gelegte Elektronegativitäts-Ausgleich in der Bindung, verstanden als ein Angleichen der elektrischen Potentiale in den beiden sich vereinigenden Orbitalen, erscheint zunächst intuitiv einleuchtend. Auch ergibt die bei der Ladungsübertragung freiwerdende Energie, die proportional zum Quadrat der ursprünglichen Elektronegativitätsdifferenz ist, eine Erklärung für den von Pauling gefundenen Zusammenhang zwischen extra-ionischer Resonanzenergie und dem Quadrat der Elektronegativitätsdifferenz. Grundlegend ist jedoch die Erniedrigung der elektronischen Energie in der Bindung, und dazu ist der Potential-Ausgleich nur ein Beitrag; zwei weitere Beiträge bei der Ladungsübertragung sind (i) die Energie-Erhöhung durch den Verlust an kovalenter Bindung und (ii) die Energie-Erniedrigung durch die Coulomb-Anziehung der resultierenden gegensätzlich partiell geladenen Atome. Diese beiden Effekte, die schwierig zu quantifizieren sind, werden dabei vernachlässigt; glücklicherweise sind sie gegenläufig, so dass sie sich etwa aufheben. Das hier erhaltene und beschriebene Resultat lässt sich auch quantenmechanisch im Rahmen der MO-Theorie deuten [5].

Bisher waren die Betrachtungen auf eine isolierte, lokalisierte zwei-Elektronen-Bindung beschränkt. Liesse sich dies nicht erweitern, wäre es berechtigt, den Elektronegativitätsbegriff zu einem Relikt der alten, qualitativen Beschreibung der Natur der chemischen Bindung werden zu lassen, denn Chemie ist mehr als nur einfach gebundene zweiatomige Moleküle. Allgemein hat ein Atom in einem Molekül mehrere Liganden und häufig lassen sich die Bindungsverhältnisse durch mehrere, von dem Atom ausgehende lokalisierte Zweielektron-Bindungen zu den Liganden beschreiben. Ist dies der Fall, können wir die oben entwickelten Ideen leicht daraufhin erweitern.

Betrachten wir ein Atom mit m Liganden, d. h. vom Atom gehen m Bindungen aus, in einer jeden haben wir eine Ladungsverschiebung q_j , dann ist die effektive Ladung am betrachteten Atom

$$Q = \sum_{j=1}^m q_j. \quad (8)$$

Fokussieren wir nun auf eine der Bindungen, i , die von dem betrachteten Atom ausgeht, so ist zu erwarten, dass die Elektronegativität für das entsprechende Orbital von der Restladung

$$r_i = \sum_{j \neq i}^m q_j = Q - q_i \quad (9)$$

hervorgehoben durch die Ladungsverschiebung in den anderen Bindungen des Atoms, abhängt. Glücklicherweise lässt sich

diese Abhängigkeit leicht konsistent berücksichtigen. So haben wir gefunden, dass die Parameter c in Gl. (6) weitgehend unabhängig von dieser Restladung sind, während die Abhängigkeit der Parameter b in guter Näherung durch einen linearen Ansatz wiedergegeben werden können

$$b_i = b^0 + b'r_i \quad (10)$$

wobei b^0 durch Gl. (4) gegeben ist, und b' auch aus Atom-Daten erhalten werden kann.

Damit haben wir für ein allgemeines Molekül mit N lokalisierten Bindungen die folgende Situation: für jede der N -Bindungen haben wir aus dem Elektronegativitäts-Ausgleichskonzept eine Gleichung der Art von Gl. (7), die es erlaubt, die Ladungsverschiebung in der betrachteten Bindung zu berechnen, diese Gleichungen hängen aber linear von den anderen Ladungsverschiebungen ab. Wir haben also bei N Bindungen N lineare Gleichungen für die Bestimmung der N Unbekannten, den Ladungsverschiebungen in den N Bindungen. Dieses Gleichungssystem lässt sich leicht aufstellen und lösen, woraus sich mit (8) die Ladungsverteilung im gesamten Molekül ergibt. Die so einfach erhaltenen Ladungsverteilungen sind fast identisch mit solchen, die aus einer Populationsanalyse von *ab initio* Hartree/Fock Wellenfunktionen berechnet werden können und korrelieren entsprechend gut mit ladungsverteilungsspezifischen Moleküleigenschaften.

Tabelle 1: Induktive Konstanten $\sigma_1(X) = (pK_0 - pK_X)/3.95$ aus Säure-Konstanten substituierter Essigsäuren, sowie Gruppenelektronegativitätswerte in Volt und Pauling-Einheiten; $\chi(P) = 0.336 [\chi(V) - 0.615]$.

X	$\sigma_1[6]$	$\chi(V)$	$\chi(P)$
-CH ₂ Cl	0.15	7.97	2.47
-CHClCH ₃	0.16	7.91	2.45
-CH ₂ CF ₃	0.14	8.62	2.69
-CH ₂ CCl ₃	0.12	8.07	2.50
-CH ₂ C ₃ F ₇ (n)	0.14	8.59	2.68
-CH = CCl ₂	0.16	8.80	2.75
-CH ₂ CH = CCl ₂	0.03	8.02	2.49
-CONH ₂	0.27	8.91	2.79
-OCH ₃	0.29	9.98	3.14
-F	0.54	12.18	3.89
-CH ₃	-0.04	7.42	2.28
-CH = CH ₂	0.09	7.93	2.46
-C ≡ CH	0.30	9.52	2.99
-CH ₂ C ≡ CH	0.13	8.17	2.54
-CH ₂ C ≡ N	0.18	8.77	2.74
-CH ₂ Si(CH ₃) ₃	-0.05	7.45	2.30
-CH ₂ SH	0.10	7.94	2.46
-CF ₃	0.42	10.65	3.37

Durch eine geringfügige Modifikation des oben beschriebenen linearen Gleichungssystems lassen sich auch die Orbitalelektronegativitäten von Molekülgruppen einfach berechnen. Die Nützlichkeit dieser Werte sei hier durch die gute, in Abb. 1 und Tabelle 1 dargestellte, lineare Korrelation der Gruppenelektronegativitäten mit σ^1 -Werten aus der Hammett-Beziehung für die pK_a -Werte substituierter Essigsäuren illustriert [6].

Da, wie hier beschrieben, das Elektronegativitäts-Konzept so erweitert werden konnte, dass damit leicht Ladungsverteilungen sowie Gruppenelektronegativitäten beliebiger Moleküle leicht bestimmt werden können, und da die so erhaltenen Werte

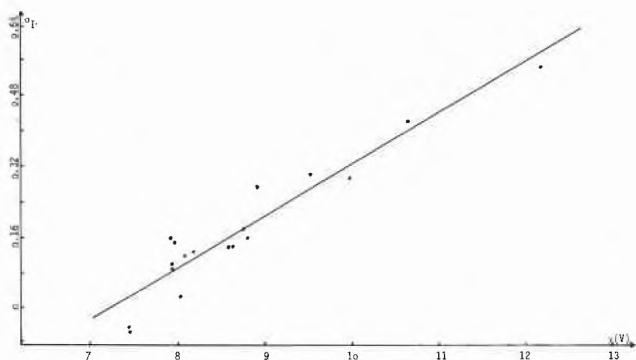


Abb. 1: Korrelation der σ_I -Werte mit berechneten Gruppen-elektro negativitäten von Tabelle 1. $\sigma_I = 0.84 + 0.12 \cdot x(V)$, dabei ist der Korrelationskoeffizient $r = 0.95$ und die Standardabweichung $\sigma = 0.045$

gut mit einigen Moleküleigenschaften korreliert werden konnten und sicherlich noch mit vielen anderen korreliert werden können, erscheint mir eine Renaissance der Elektronegativität angezeigt.

Literaturangaben

- 1 L. Pauling: J. Am. Chem. Soc., 54, 3570 (1932); L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell M. P., Ithaca, N. Y., 3rd Ed. 1960, S. 88 ff.
- 2 R. S. Mulliken: J. Chem. Phys., 2, 782 (1934).
- 3 J. Hinze und H. H. Jaffé: J. Am. Chem. Soc., 84, 540 (1962); Can. J. Chem., 41, 1315 (1963); J. Phys. Chem., 67, 1501 (1963).
- 4 J. Hinze, M. A. Whitehead und H. H. Jaffé: J. Am. Chem. Soc., 85, 148 (1963); J. Hinze: «Fortsch. der Chem. Forschung», Bd. 9, S. 448, Springer (1968).
- 5 J. Hinze: «Physical Chemistry», Vol. 5, p. 173, Acad. Press (1970).
- 6 N. B. Chapman und I. Shorter: «Correlation Analysis in Chemistry» Plenum (78); besonders O. Exner «A Critical Compilation of Substituent Constants», S. 439 ff.

Chemische Gesellschaft Zürich

24. November 1982

Prof. Dr. B. Delmon, Groupe de Physico-chimie Minérale et de Catalyse, Université Catholique de Louvain, Place Croix du Sud 1, B-1348 Louvain-la-Neuve.

Have Spill-Over Phenomena Some Significance in Catalysis?

In the phenomenon called spill-over, a molecular species, e. g. H_2 , is dissociated by some catalyst, e. g. Pt, "spills" over onto the surface of another solid, e. g. Al_2O_3 , and then participates to a chemical reaction. Classical examples of such reactions of spill-over hydrogen are the formation of hydrogen tungsten "bronzes" from WO_3 and the transformation of olefins to saturated hydrocarbons. A special characteristic of the spill-over species is that they react with surfaces, modifying strongly their properties. We have shown, for example, that spill-over hydrogen creates centers of nucleation on solids, thus accelerating strongly the reduction of oxides [1, 2, 3]. The various effects of spill-

over hydrogen, oxygen or other species on reaction of solids have been reviewed [4].

There has been much doubt concerning the real significance of spill-over in catalysis. For example, it is felt that, because of its scarcity, spill-over hydrogen, although it can readily react with olefins, cannot account for more than a minute fraction of the total yield in saturated species in catalytic hydrogenation. On the other hand, the experiments of S. J. Teichner, G. M. Pajonk et al. show that spill-over hydrogen can create long lasting catalytic centers on normally non catalytic solids; however, the corresponding catalytic activity is low.

We propose a mechanism which reconciles all the observed effects involving spill-over species and suggests that spill-over may play an important role in catalysis. This mechanism could account for extremely intense effects that have been observed and have not yet received satisfactory explanation. This is specially the case of the catalytic synergy between two distinct solid constituents of a catalyst. The proposed mechanism rests on the concept of a "remote control" of the active catalytic centers [5, 6, 7]. One phase would emit a dissociated mobile species (e. g. spill-over hydrogen), which would play the role of a "controlling signal". This dissociated "messenger" species would react with the surface of the second phase, creating or modifying the active centers.

This model accounts qualitatively for the synergy between mixtures of separately prepared MoS_2 and Co_9S_8 powders in the hydrogenation of cyclohexene and hydrodesulphurization of thiophene. It explained many special features, and especially the change of hydrogenation/hydrodesulphurization selectivity when the MoS_2/Co_9S_8 ratio varied and when the intimacy of the contact between the MoS_2 and Co_9S_8 particles was modified [5, 6, 7, 8, 9].

Similar synergetic effects are observed between MoO_3 and $BiPO_4$ in the catalytic dehydration of N-ethyl formamide to propionitrile. In this reaction, molecular oxygen is necessary to maintain the very high selectivity of the reaction and to prevent deactivation. This oxygen does not react with the organic reagents or products. One must thus logically think that its role is to create or regenerate catalytic sites.

No mutual contamination of one phase by element of the other phase can be detected neither by analytic electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy nor ion scattering spectroscopy.

Besides, it is difficult to imagine that an intermediary product is formed whose stability could justify a classical bifunctional catalytic mechanism (with the formation, on the first phase, of a molecule which would further react to the final product on the second phase). Besides, the test reaction of dehydration-isomerisation of 4 methyl-pentan-2-ol indicates that the number of acidic sites of the catalyst is modified in the presence of oxygen [10]. The synergetic effect between MoO_3 and $BiPO_4$, together with this latter effect, strongly suggest a remote control mechanism. It is assumed that molecular oxygen is activated by $BiPO_4$ and that the activated mobile oxygen species create catalytic acidic centers on MoO_3 .

This model is verified qualitatively by the variations of activity, with composition, of mixtures of separately prepared powders of MoO_3 and $BiPO_4$, by the changes of the shape of the synergy curves (i. e. activity vs. catalyst composition) when MoO_3 and $BiPO_4$ samples of identical or different surface areas are used and by the influence of the oxygen pressure on the shape of the synergy curves. Similarly, reducibility or reoxidability of the mixtures, as measured by gravimetry or ESR, is enhanced, compared to the starting oxides and the reactivity curves are similar to the synergy curves. These effects also imply that mobile species are transferred from one phase to the other, very likely according to a mechanism similar to that operating during catalysis.

The remote control effect seems to be illustrated, not only by the $MoS_2-Co_9S_8$ and the MoO_3-BiPO_4 system, but also by several other systems recently mentioned [11, 12, 13, 14]. The elemen-

tary processes involved are self-consistent with the mobility of surface oxygen already mentioned in literature [4] and with the general concept presently emerging that surface mobile species can create catalytic centers on surfaces. This has been shown in a particularly dramatic way by *S. J. Teichner* and *G. M. Pajonk* et al. [15,16,17] who created, by spill-over hydrogen, long lasting catalytic centers on otherwise catalytically inactive surfaces. In the remote control concept, the creation, or regeneration, of active centers on the catalytic phase takes place continuously during catalysis, thanks to the presence of the other phase emitting surface reactive spill-over species. A minute amount of such spill-over species is sufficient to bring about enormous effects, because the creation of each catalytic center by spill-over species is magnified by the cumulated turn-over of many reactant molecules on this center.

Summarized by the author

References

- 1 *W. Verhoeven* and *B. Delmon*: C. R. Acad. Sci., Ser. C, 262, 33 (1966).
- 2 *W. Verhoeven* and *B. Delmon*: Bull. Soc. Chim. Fr., 3065 (1966).
- 3 *A. Roman* and *B. Delmon*: C. R. Acad. Sci., Ser. C, 273, 94 (1971).
- 4 *H. Charcosset* and *B. Delmon*: Ind. Chim. Belg., 38, 481 (1973).
- 5 *B. Delmon*: C. R. Acad. Sci., Ser. C, 289, 173 (1979).
- 6 *B. Delmon*: Bull. Soc. Chim. Belg., 88, 979 (1979).
- 7 *B. Delmon*: React. Kinet. Catal. Lett., 13, 203 (1980).
- 8 *D. Pirotte*, *P. Grange*, and *B. Delmon*: Proc. 7th Intern. Congress Catalysis (T. Seiyama, K. Tanabe eds) Kodansha and Elsevier, Tokyo and Amsterdam, 1981, 1422.
- 9 *D. Pirotte*, *J. M. Zabala*, *P. Grange*, and *B. Delmon*: Bull. Soc. Chim. Belg., 90, 1239 (1981).
- 10 *M. V. E. Rodriguez*, *B. Delmon* and *J. P. Damon*: Proc. 7th Intern. Congress Catalysis (T. Seiyama, K. Tanabe, eds) Kodansha and Elsevier, Tokyo and Amsterdam, 1981, 1141.
- 11 *G. Perot*, *A. Montes*, *P. Hilaireau*, *F. Chevalier* and *M. Guisnet*: in "Catalyst Deactivation" (*B. Delmon*, *G. F. Froment*, eds) Elsevier, Amsterdam, 1980, 431.
- 12 *J. M. Parera*, *N. S. Figoli*, *E. L. Jablonski*, *M. R. Sad* and *J. N. Beltramini*: in "Catalyst Deactivation" (*B. Delmon*, *G. F. Froment*, eds) Elsevier, Amsterdam, 1980, 571.
- 13 *P. Antonucci*, *Nguyen van Truong*, *N. Giordano* and *R. Maggiore*: J. Catal., 75, 140 (1982).
- 14 *Y. Okamoto*, *K. Oh Hiraki*, *T. Imanaka* and *S. Terashima*: J. Catal., 71, 99 (1981).
- 15 *D. Bianchi*, *G. E. E. Gardes*, *G. M. Pajonk* and *S. J. Teichner*: J. Catal., 38, 135 (1975).
- 16 *M. Lacroix*, *G. Pajonk* and *S. J. Teichner*: React. Kinet. Catal. Lett., 12, 369 (1979).
- 17 *M. Lacroix*, *G. Pajonk* and *S. J. Teichner*: Proc. 7th Intern. Congress Catalysis (T. Seiyama, K. Tanabe, eds) Kodansha and Elsevier, Tokyo and Amsterdam, 1981, 279.

Weiterbildungsseminare des Schweizerischen Chemikerverbandes

Seit vielen Jahren führt der Schweizerische Chemikerverband die erfolgreichen wissenschaftlichen Symposien durch.

In Zukunft will der Verband nun aber auch Weiterbildungsseminare durchführen, die vor allem für den Chemiker im praktischen Einsatz gedacht sind. Das erste Seminar läuft unter dem Titel

Projekte in der Chemischen Fabrikation

und findet am **15./16. März 1983** an der HTL Muttenz statt. Es behandelt die Themenkreise

Projektierung / Anlagen, Automation / Betriebseinführung

Als Seminar-Teilnehmer werden Chemiker erwartet, die in der chemischen Fabrikation tätig sind. Die Teilnehmerzahl ist beschränkt.

Nähere Auskünfte erteilt der Organisator,

Leo M. Scheck, 4336 Kaisten.

Leserdienst 33

Angewandte Chemie / Chemie-Ingenieurwesen

Einfluss der Absorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes auf die Globalkinetik der Flüssigphasenhydrierung von o-Kresol an einem Nickel-Katalysator

T. Bühlmann, G. Gut* und O.M. Kut
Technisch-chemisches Laboratorium ETH, CH-8092 Zürich

Abstract

In order to determine the effect of hydrogen absorption on overall kinetics in liquid phase hydrogenation reactor, the model reaction between hydrogen and o-cresol on a nickel catalyst was investigated in the temperature and pressure range of 100-160°C and 10-100 bar, respectively. Starting from a theoretical model, a relationship is given describing the hydrogenation rate and catalyst loading for the transition region between the two extreme cases of pure chemical control and pure absorption control. After evaluating the intrinsic kinetic parameters, the overall reaction rates were measured under vortex conditions by means of varying stirrer speed (200-2500 rpm). The specific transfer coefficients were then obtained by fitting the theoretical model to the experimental data. An empirical correlation between specific transfer coefficient and stirrer speed was then developed. By use of an approximate expression giving the specific surface area, mass transfer coefficients of hydrogen were estimated. These estimates were found to compare reasonably with literature values.

1. Einleitung

Bei kinetischen Untersuchungen im Labormassstab wie auch bei der Berechnung industrieller Reaktoren sind Informationen über die Transportgeschwindigkeit des Wasserstoffes von der Gasphase in die Flüssigphase von grossem Nutzen. In der Literatur finden sich verschiedene empirische Korrelationsgleichungen, nach denen der Absorptionskoeffizient $k_{HL}a_L$ mit der eingebrachten Energie oder der Rührerdrehzahl verknüpft ist [1-3]. Soll die Genauigkeit solcher Schätzungen für einen gegebenen Fall überprüft werden, oder soll untersucht werden, wie weit die gemessene Kinetik durch Stofftransportphänomene beeinflusst wird, müssen die $k_{HL}a_L$ -Werte eines spezifischen Apparates gemessen werden. Während in Grossapparaten der Wasserstoff zweck-

mässigerweise in der Nähe des Rührers über Fritten oder Düsen in die Lösung eingebracht wird, ist es im Falle von Laborautoklaven vorteilhaft, unter Vortex-Bedingungen zu arbeiten. Da sich in der Literatur nur sehr unvollständige Angaben über die Auflösegeschwindigkeit des Wasserstoffes unter solchen Bedingungen finden, wird nachfolgend diskutiert, wie sich Transportkoeffizienten über einen breiten Rührerdrehzahlbereich bestimmen und durch Korrelationsgleichungen erfassen lassen.

2. Modellgleichungen

Für eine einfache Hydrierung entsprechend Gleichung (1) gilt für die Absorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes im stationären Zustand Gleichung (2):



$$-r_H = k_{HL}a_L(c_{Hi} - c_{HL}) \quad (2)$$

Wird ein sehr feinkörniger Katalysator verwendet*, kann die Annahme getroffen werden, dass Stofftransporthemmung weder von der flüssigen Phase zum Katalysator noch innerhalb des Katalysators auftritt. Damit gilt für die chemische Oberflächenreaktion Gleichung (3) [4]:

$$-r_H = \nu m_K k^* \left[\frac{K_A c_{AL}}{K_A c_{AL} + K_R c_{RL}} \right] \left[\frac{K_H c_{HL}}{1 + K_H c_{HL}} \right] \quad (3)$$

Wird c_{HL} in Gleichung (3) substituiert, für $K_R/K_A = Q$ und für $-r_H/k_{HL}a_L c_{Hi} = \eta_H Da$ eingeführt, so kann für Gleichung (2) und (3) geschrieben werden [5]:

* Der in der vorliegenden Arbeit eingesetzte Katalysator hatte folgende Textureigenschaften: $d_p = 5.02 \times 10^{-6}$ m; $\rho_t = 3550$ kg/m³, $\epsilon > 0,64$. Der aufgrund bekannter Kriterien [5] berechnete Flüssig/Fest-Ausnützungsfaktor η_H lag in jedem Fall über 0,99, der Katalysatorausnützungsfaktor $\eta > 0,95$ [4]. Diese Transporteinflüsse durften daher vernachlässigt werden.

* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. Günther Gut, Technisch-chemisches Laboratorium,
Eidg. Techn. Hochschule, CH-8092 Zürich

$$-r_H = \nu m_K k^* \left[\frac{c_{AL}}{c_{AL} + Qc_{RL}} \right] \left[\frac{K_H c_{Hi} (1 - \eta_H Da)}{1 + K_H c_{Hi} (1 - \eta_H Da)} \right] \quad (4)$$

Für die Beziehung zwischen Anfangshydriergeschwindigkeit und Druck gilt [5]:

$$-r_{Ho} = \nu m_K k^* \left[\frac{K_H (p_H/H) (1 - \eta_H Da)}{1 + K_H (p_H/H) (1 - \eta_H Da)} \right] \quad (5)$$

wobei: $p_H = H c_{Hi}$ (6)

Für die rein chemisch kontrollierte Oberflächenreaktion gilt Gleichung (5) ebenfalls mit $\eta_H Da = 0$.

Als Modellreaktion wurde die Hydrierung von o-Kresol an einem Nickel-Katalysator gewählt. Sie kann als Folgereaktion mit sehr niedriger Selektivität — die Konzentration des Zwischenproduktes Cyclohexanon betrug bei den langsamsten Versuchen höchstens 10% — als einfache Hydrierung entsprechend Gleichung (1) betrachtet werden. Wie Abb. 1 zeigt, in welcher

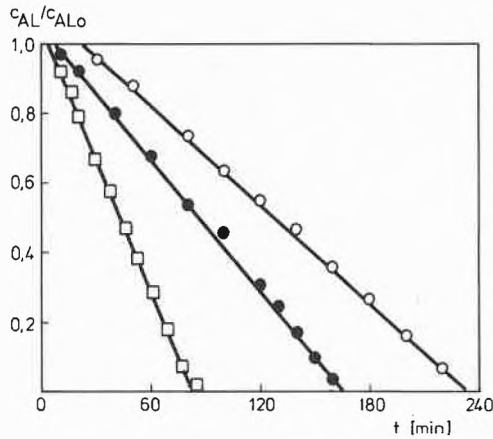


Abb. 1: Konzentrationsverlauf bei der Hydrierung von o-Kresol an Nickel.

- 120°C; 60 bar; 7,5 g; 2200 upm
- 140°C; 40 bar; 5,0 g; 2200 upm
- 160°C; 30 bar; 5,0 g; 1100 upm

der Verlauf der Substatkonzentration für verschiedene Bedingungen aufgetragen ist, darf Gleichung (5) praktisch im ganzen Umsatzbereich angewandt werden ($Qc_{RL} \ll c_{AL}$). Da unter konstantem Wasserstoffdruck gearbeitet wurde, ist es möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Experimente durch lineare Regression nach Gleichung (7) unter Berücksichtigung einer Induktionszeit t_0 zu bestimmen:

$$\frac{c_{AL}}{c_{ALo}} = 1 - \frac{(-r_H)}{\nu c_{ALo}} (t - t_0) \quad (7)$$

Die auf diese Weise berechneten Geschwindigkeiten können direkt als abhängige Variablen zur nicht-linearen Regression nach Gleichung (5) eingesetzt werden.

Wie aus Abb. 2 hervorgeht, sind die verschiedenen

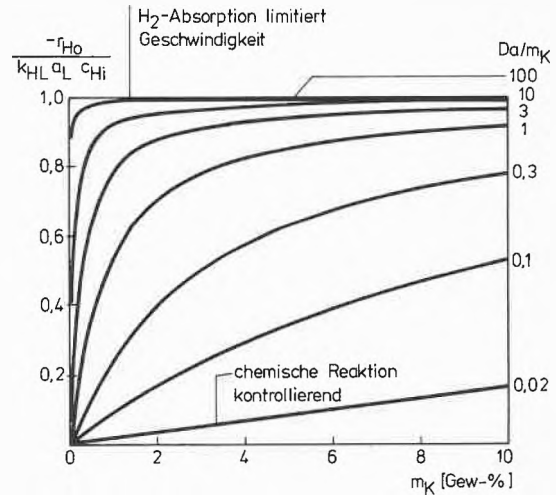


Abb. 2: Zusammenhang zwischen Anfangshydriergeschwindigkeit und Katalysatormenge für die verschiedenen Einflussbereiche des Wasserstofftransportes.

Einflussbereiche des Wasserstofftransportes gut auseinanderzuhalten: Versuche mit niedrigen Damköhler-Zahlen, wo allein die Oberflächenreaktion geschwindigkeitsbestimmend wirkte, konnten damit zunächst zur Ermittlung der kinetischen Reaktionsparameter verwendet werden. Der Zusammenhang zwischen Rührerdrehzahl und Absorptionskoeffizienten $k_{HL} a_L$ wurde nach verschiedenen empirischen Modellen dargestellt, wobei $\eta_H Da$ jeweils über Gleichung (8) berechnet wurde:

$$\eta_H Da = \frac{(-r_H)}{c_{Hi}} \left[\frac{1}{k_{HL} a_L(N)} \right] \quad (8)$$

In dieser Gleichung steht $k_{HL} a_L(N)$ für die $k_{HL} a_L$ -Funktion entsprechend den in Abschnitt 4 diskutier-

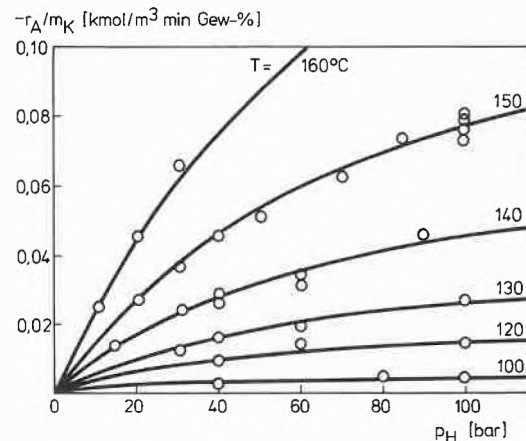


Abb. 3: Hydrierung von o-Kresol an Nickel. Zeitlicher Eduktverbrauch in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck für verschiedene Temperaturen.

Simulation: Gleichung (5) und (9).
 $\eta_H Da = 0$; $k^* = 3,82 \times 10^7 \exp(-9958/T)$ kmol/m³ s Gew-%;
 $K_H = 3,09 \times 10^{-2} \exp(1996/T)$ m³/kmol.

ten Modellen. Damit konnten die Parameter der einzelnen Funktionen wie auch die kinetischen Reaktionsparameter durch nicht-lineare Regression über Gleichung (5) bestimmt werden.

3. Kinetische Parameter

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k^* , der Sorptionsgleichgewichtskonstanten K_H und deren Temperaturabhängigkeiten wurden Versuche mit Rührerdrehzahlen über 2000 upm ausgewertet. Die Henry-Konstante ergab sich aufgrund von Löslichkeitsmessungen von Zwicky [6] nach Gleichung (9):

$$H = 136,6 \exp(383,8/T) \quad (9)$$

Aufgrund der Regressionen wurden folgende kinetische Parameter erhalten:

$$k^* = 3,82 \times 10^7 \exp(-9958/T) \quad (9a)$$

$$K_H = 3,09 \times 10^{-2} \exp(1997/T) \quad (9b)$$

Simulationen nach Gleichung (5) mit $\eta_H Da = 0$ mit den Parametern (9-9b) zeigten eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten (Abb. 3).

4. Modelle zur Abschätzung spezifischer Absorptionskoeffizienten

Zunächst wurden Regressionen mit der von Rushton et al. [3] für Rührgefäße mit Einbauten (Baffles) vorgeschlagenen Gleichung (10) mit $n = 3$ durchgeführt:

$$(k_{HL}a_L)_1 = (k_{HL}a_L)_2 (N_1/N_2)^n \quad (10)$$

Da der in der vorliegenden Arbeit beobachtete, steile Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen 500 und 1200 upm nicht wiedergegeben werden konnte, wurde der Exponent ebenfalls in die Regression mit einbezogen. Es resultierte ein Wert von $n = 5,0 \pm 0,4$. Eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung wurde oberhalb $N = 600$ upm erreicht, wogegen im Bereich der reinen Wasserstoffkontrolle (niedrige Rührerdrehzahlen) die Anpassung nicht befriedigte [7]. Um auch bei kleinen Rührerdrehzahlen eine genügende Anpassung zu erhalten, wurde Gleichung (10) durch einen additiven Term erweitert:

$$(k_{HL}a_L)_1 = (k_{HL}a_L)_0 + (k_{HL}a_L)_2 (N_1/N_2)^n \quad (11)$$

Der Parameter $(k_{HL}a_L)_0$ entspricht hierbei dem Absorptionskoeffizienten durch die Austauschfläche $a_L = 2 \pi (R_0^2 - R_1^2)$ vor Ausbildung des Wirbels (Querschnittsfläche des Autoklaven). Da der «minimale» Absorptionskoeffizient einem extrapolierten Wert entspricht, konnte er im Vergleich zu den anderen Parametern nicht genau bestimmt werden. Gleichwohl war die Anpassung an die Versuchsdaten deutlich besser (Abb. 4).

Entsprechend Gleichungen (10) und (11) kann $k_{HL}a_L$

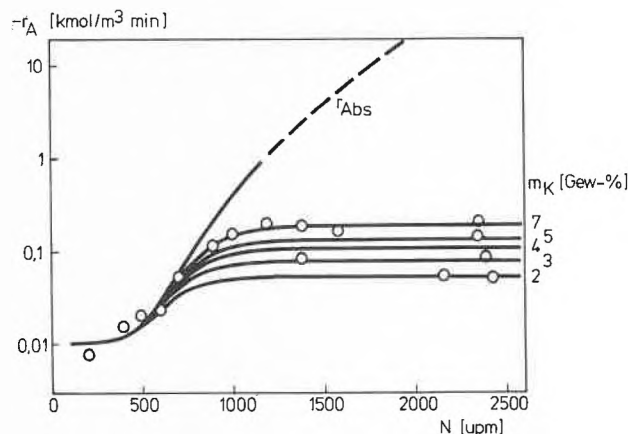


Abb. 4: Reaktions- und Absorptionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl.

Simulation: Gleichungen (5), (8), (11) und (13).

$A_0 = 0,19 \text{ s}^{-1}$; $A_2 = 3,38 \text{ s}^{-1}$; $N_2 = 900 \text{ upm}$; $n = 5,8$; $T = 140^\circ\text{C}$; $pH = 40 \text{ bar}$.

beliebig hohe Werte annehmen. Demgegenüber ist bekannt [2,3,8], dass der Rührer seine Wirkung verliert, sobald der Wirbel die Turbine erreicht. Demnach muss die $k_{HL}a_L$ -Funktion auch einen oberen Grenzwert aufweisen. Dies kann mit einer begrenzten, exponentiellen Anstiegsfunktion (Gleichung 12) erreicht werden. Die Parameter haben dabei aber nur noch teilweise eine physikalische Bedeutung.

$$(k_{HL}a_L)_1 = (k_{HL}a_L)_0 + (k_{HL}a_L)_2 \left[\frac{\exp(\alpha N_1) - 1}{\exp(\alpha N_1) + \beta} \right] \quad (12)$$

Hier stellt $(k_{HL}a_L)_0$, gleich wie in Gleichung (11), den minimalen Absorptionskoeffizienten dar, während $(k_{HL}a_L)_2$ dem oberen Grenzwert entspricht. Die Temperaturabhängigkeit der Absorptionskoeffizienten ist gegeben durch*:

$$(k_{HL}a_L)_i = A_i \exp(-1509/T) \quad (13)$$

Wie die Simulationen zeigen, können die Versuchsdaten mit Gleichung (12) sehr gut beschrieben werden. Für den oberen Grenzwert (Vorfaktor A_2 in Gleichung 13) wurde iterativ ein Wert von 195 s^{-1} gefunden. Damit ergibt sich bei 140°C für den Absorptionskoeffizienten ein Maximalwert von rund 5 s^{-1} , verglichen mit Literaturdaten ein sehr hoher Wert. Wie das breite Vertrauensintervall aber zeigte, kann dieser Grenzwert bedeutend tiefer liegen, ohne die Simulationen wesentlich zu beeinflussen. Daher wurde versucht, die Parameter in Gleichung (12) zu ermitteln, indem A_2 als vorher geschätzter, konstanter Wert eingegeben wurde. Hierbei konnte A_2 numerisch stark reduziert werden, ohne die Simulationen für den kinetischen Bereich zu verändern. Es ist aber zu beachten,

* Die Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten konnte in keinem Modell genügend genau bestimmt werden. Daher wurde für beide Modelle eine Arrhenius-Aktivierungsenergie von $12,55 \text{ kJ/mol}$ eingesetzt [6].

dass in beiden Modellen (Gleichung 11 und 12) die Werte für $k_{HL}a_L$ nur solange als gesichert gelten, wie die gemessenen Globalgeschwindigkeiten mit zunehmender Rührerdrehzahl ansteigen, d.h., im vorliegenden Fall bis ca. $N = 1200$ upm (Übergangsgebiet). Im Bereich darüberliegender Drehzahlen kann aus den Messungen keine direkte Information mehr gewonnen werden, weil der Absorptionseffekt praktisch vernachlässigbar wird. Abb. 5 zeigt Simulationen entsprechend Modell (12) mit $A_2 = 54$ s⁻¹ für zwei Temperatur- und Druckniveaus.

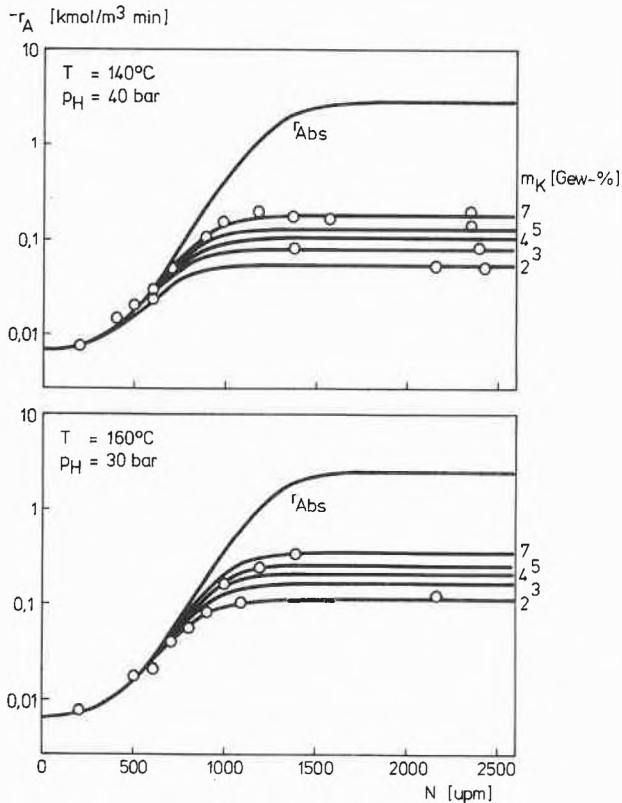


Abb. 5: Reaktions- und Absorptionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl.

Simulation: Gleichungen (5), (8), (12) und (13).

$A_0 = 0,13$ s⁻¹; $A_2 = 54$ s⁻¹; $\alpha = 7,2 \times 10^{-3}$ upm⁻¹; $\beta = 9474$.

5. Abschätzung von Austauschfläche und Absorptionskoeffizienten

Ist die spezifische Austauschfläche a_L bekannt, so kann der Stoffübergangskoeffizient k_{HL} berechnet werden. Im vorliegenden Fall wurde die Wirbelfläche durch eine Potentialfläche, deren Mantellinie durch Gleichung (14) gegeben ist, approximiert (Abb. 6):

$$R = R_0 \exp \left[\frac{h}{h_0} \ln(R_1/R_0) \right] \quad (14)$$

Volumen und Oberfläche des Wirbels entsprechen denjenigen eines Rotationskörpers und konnten durch Integration von Gleichung (14) berechnet wer-

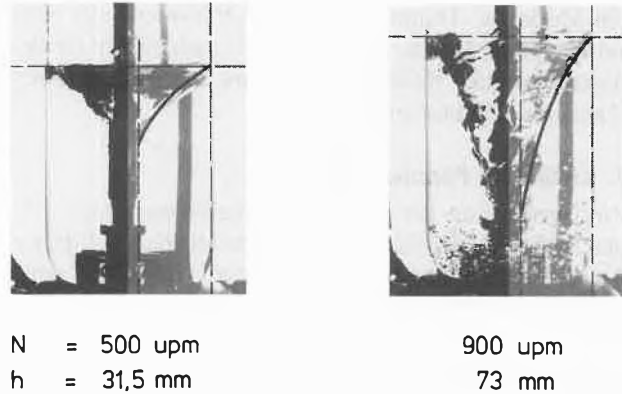


Abb. 6: Vergleich der effektiven und der durch Gleichung (14) approximierten Wirbelfläche.

den. Über den Niveauanstieg, resultierend aus dem von Wirbel und Gasblasen verdrängten Volumen, lässt sich das Volumen des suspendierten Gases abschätzen. Ferner lässt sich aus photographischen Aufnahmen ein mittlerer Blasendurchmesser ermitteln ($d_B = 1,7$ mm), so dass die spezifische Austauschfläche der Gasblasen abgeschätzt werden kann. Brauchbare Werte wurden erhalten, solange Niveauanstieg und Wirbelhöhe vermessen werden konnten, d.h., bis Rührerdrehzahlen von ca. $N = 800$ upm (Toleranz in $h_0 = \pm 1$ mm). Die Gesamtaustauschfläche a_L setzt sich zusammen aus derjenigen des Wirbels a_W und der suspendierten Blasen a_B (Fig. 7). Die dazugehörigen Stoffübergangskoeffizienten (k_{HL}) wurden aufgrund von über Gleichung (12) erhaltenen $k_{HL}a_L$ -Daten berechnet. Für 140°C (40 bar) wurde ermittelt: $k_{HL} =$

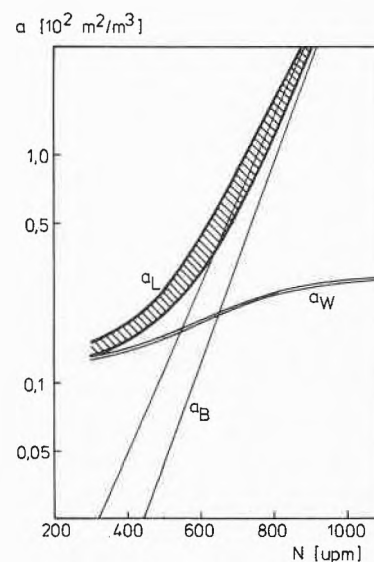


Abb. 7: Spezifische Austauschflächen in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl.

$a_L = a_W + a_B$

0,035 - 0,043 cm/s. Nach *Calderbank* [8] ergibt sich aus Gleichung (15): $k_{HL} = 0,053$ cm/s; dies ist ein Wert, der in der Grössenordnung des experimentellen liegt. Auch die Daten von *Sridharan* und *Sharma* [9] für Kohlendioxid in Cyclohexanol (0,0413 cm/s) bzw. in Benzylalkohol (0,022 cm/s) liegen in derselben Grössenordnung.

$$k_{HL} = \left[\frac{\Delta\rho \ g \ \mu_L}{\rho_L^2} \right]^{1/3} \left[\frac{\mu_L}{\rho_L D_H} \right]^{-1/2} \cdot 0,42 \quad (15)$$

In Abb. 7 sind die Anteile der spezifischen Austauschfläche der Gasblasen und des Wirbels sowie die Gesamtaustauschfläche in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl aufgetragen. Daraus kann ersehen werden, dass der steile Anstieg des Absorptionsparameters $k_{HL}a_L$ vor allem durch die rasche Zunahme des suspendierten Gasvolumens bewirkt wird. Der Anteil des Wirbels an der Austauschfläche nimmt vergleichsweise nur langsam zu. Damit wird durch a_W in erster Linie der untere Grenzwert von a_L festgelegt, durch die suspendierten Gasblasen der obere.

6. Diskussion und Folgerungen

Am Beispiel der Flüssigphasenhydrierung von o-Kresol an Nickel im Temperaturbereich von 100-160°C bei Wasserstoffdrucken von 10-100 bar wurde der Zusammenhang zwischen Wasserstoffabsorptionsgeschwindigkeit und chemischer Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit untersucht.

Ausgehend von bekannten Grundgleichungen wurde eine Beziehung zwischen Hydriergeschwindigkeit und Katalysystemmenge abgeleitet, die es erlaubt, das Übergangsgebiet zwischen chemisch kontrollierter Reaktion und durch Wasserstofftransport kontrollierter Reaktion zu beschreiben. Im kinetisch kontrollierten Gebiet wurden die Parameter der Oberflächenreaktion ermittelt. Dann wurde unter Vortex-Bedingungen (ohne Einbauten) bei unterschiedlichen Rührerdrehzahlen die Globalgeschwindigkeit gemessen. Es wurde beobachtet, dass diese in einem eng begrenzten Rührerdrehzahlbereich (500-1000 upm) steil ansteigt. Durch photographische Aufnahmen des Gas/Flüssig-Zweiphasensystem in einem Glasgefäss, das mit dem Autoklaven identisch dimensioniert war, konnte gezeigt werden, dass im tiefen Drehzahlbereich (200-600 upm) die Austauschfläche vorwiegend durch den Wirbel, im höheren (über 1000 upm) hauptsächlich durch die suspendierten Gasblasen gebildet wird, und dass für den beobachteten steilen Anstieg der Austauschfläche die suspendierten Gasblasen verantwortlich sind und nicht der Wirbel. Ferner wurde beobachtet, dass Bohrungen im hohlen Rührerschaft und Turbinenteil (respirating, hollow shaft turbine) kaum einen Einfluss auf die suspendierte Gasmenge haben, also bezüglich Gasumwälzung praktisch wirkungslos sind. Die in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl (200-2500 upm) ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten wurden



Thomas Bühlmann

geboren 1950, dipl.Chem.Ing. ETH, schloss im Juli 1982 seine Dissertation «Modellieren der Dreiphasenkinetik am Beispiel der katalytischen Flüssigphasenhydrierung von Phenolen» erfolgreich ab. Neben der Mehrphasenkinetik gelten seine Interessen vor allem der Anwendung von Computern bei der Lösung chemisch-technischer Probleme. Er ist Mitautor von 6 Publikationen auf dem Gebiet der chemischen Reaktionstechnik.



Günther Gut

ist an der ETH-Zürich in Lehre und Forschung tätig. In seinen Vorlesungen an den Abteilungen für Maschineningenieurwesen und Chemie behandelt er Probleme der technischen organischen Chemie, der chemischen Reaktionstechnik und der Sicherheitstechnik. In der Forschung bearbeitet er das Gebiet der heterogenen Gas- und Flüssigphasenkatalyse, insbesondere Probleme der Dreiphasenkinetik, spezielle Methoden der Abgasreinigung sowie in Zusammenarbeit mit Ciba-Geigy die Kinetik von Gas- und Staubexplosionen.



Oemer M. Kut

geboren 1944 in Ankara, Türkei, schloss 1967 sein Studium an der ETH als dipl.Ing. Chem. ab. Er promovierte 1972 mit einer Dissertation über die Kinetik der heterogenen Gasphasenoxidation von Mesitylen. Seit 1973 ist er am Technisch-chemischen Laboratorium ETH in Lehre und Forschung tätig. Seine Arbeitsgebiete umfassen das Modellieren von katalytischen Reaktionen in Mehrphasenreaktoren, Untersuchungen über Stofftransporteinflüsse auf die Selektivität komplexer Reaktionen und Prozessentwicklung für organische Zwischenprodukte. Er organisiert Studentenpraktika für angewandte Kinetik und ist an Projektstudien massgeblich beteiligt.

durch zwei verschiedene Modelle mit der Drehzahl korreliert (Gleichung 11 und 12) und die dazugehörigen Absorptionskoeffizienten berechnet. Beide Modelle vermögen in den zulässigen Grenzen die beobachtete Globalgeschwindigkeit mit guter Genauigkeit zu beschreiben. Die Abschätzung der Austauschfläche a_L zeigt, dass die k_{HL} -Werte mit 0,035-0,043 cm/s in derselben Größenordnung liegen, wie sie über bekannte Korrelationsgleichungen erhalten werden bzw. in der Literatur zugänglich sind.

Symbole

A	Vorfaktor des Absorptionskoeffizienten, Gleichung (13) (s)
a_B	Spezifische Gasblasenoberfläche (m ² /m ³)
a_L	Gesamte spezifische Austauschfläche (m ² /m ³)
a_W	Spezifische Wirbeloberfläche (m ² /m ³)
c_{Hi}	Gleichgewichtskonzentration des Wasserstoffes (kmol/m ³)
c_{Li}	Konzentration von Stoff i in der Flüssigphase (kmol/m ³)
Da	Damköhler-Zahl
D_H	Diffusionskoeffizient des Wasserstoffes (m ² /s)
d_p	Partikeldurchmesser (m)
g	Erdbeschleunigung (9,81 m/s ²)
H	Henry-Konstante (m ³ bar/kmol)
h	Wirbelhöhe (0 > h > h ₀) (m)
h_0	Wirbelgesamthöhe (m)
K_i	Adsorptionsgleichgewichtskonstante von Stoff i (m ³ /kmol)
$(k_{HL} \mu_L)_0$	Minimalwert des spezifischen Absorptionskoeffizienten (N = 0) (s ⁻¹)
$(k_{HL} a_L)_{1,2}$	Spezifischer Absorptionskoeffizient bei N = N ₁ bzw. N = N ₂ (s ⁻¹)
k^*	Druckunabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (kmol/m ³ s Gew.%)
k_{HL}	Stoffübergangskoeffizient von Wasserstoff (m/s)
m_K	Katalysatormasse (Gew.%)
N	Rührerdrehzahl (upm)
n	Exponent

p_H	Wasserstoffpartialdruck (bar)
Q	K_R/K_A , Adsorptionsquotient
R	Radius des Wirbels in Höhe h (m)
R_0	Radius des Autoklaven (m)
R_1	Radius des Rührerschaftes (m)
$-r_i$	Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich Stoff i (kmol/m ³ s)
T	Temperatur (°C, K)
t	Reaktionszeit (s)
t_0	Induktionszeit (s)
α, β	Parameter in Gleichung (12)
ϵ	Porosität des Katalysators
η_H	Filmausnutzungsfaktor des Wasserstoffes (Absorption)
η	Ausnutzungsfaktor des Katalysators (Porendiffusion)
μ_L	Viskosität der Flüssigkeit (kg/m s)
ν	Stöchiometrischer Koeffizient
ρ_L	Dichte der Flüssigkeit (kg/m ³)
ρ_t	wahre Dichte des Katalysators (kg/m ³)
$\Delta\rho$	Dichtedifferenz zwischen Gas und Flüssigkeit (kg/m ³)

Literatur

- 1 S. Sidemann, O. Hortaçsu und J.W. Fulton: Ind.Eng.Chem. 58/7, 32 (1966).
- 2 T. Reith und W.J. van Beek: Proc. 4th Europ.Symp.React. Engng, Brüssel (1968). Pergamon Press, Oxford (1971).
- 3 J.H. Rushton, E.W. Costich und H.J. Everett: Chem. Eng. Progr. 46/8, 395 (1950).
- 4 G. Gut: SwissChem 4/3a, 17 (1982).
- 5 G. Gut und T. Bühlmann: Chimia 35, 64 (1981).
- 6 J.J. Zwicky und G. Gut: Chem. Engng Sci. 33, 1363 (1978).
- 7 T. Bühlmann: Diss. ETH No. 7115 (1982).
- 8 P.H. Calderbank und M.B. Moo-Young: Chem. Engng Sci. 16, 39 (1969).
- 9 K.U. Sridharan und M.M. Sharma: Chem. Engng Sci. 31, 767 (1976).

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

Möglichkeiten und Aussichten in der HPLC*

Veronika R. Meyer

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

Abstract

Potential and Trends of HPLC

HPLC has now gained a permanent place in the laboratory of the organic chemist. Two reasons, among others, are its enormous power to separate isomers as they often are present in reaction mixtures, and its quite simple scaling-up for preparative applications. The theoretical limits of the method have been known for several years and recently fairly successful attempts have been made to reach them in practice. Trends in optimizing plate number and/or analysis time are:

- Micro-HPLC (with open tubular, packed microcapillary or microbore columns), offering the possibility to reach a million theoretical plates.
- HPLC with short columns, i.e. the plate number is adjusted to the separation problem.
- Super-speed HPLC for separations within seconds.

Trends in optimizing the selectivity are:

- HPLC with four solvents (adaption of the mobile phase).
- Column switching (adaption of the stationary phase).

1. Ein Beispiel als Illustration der Möglichkeiten

Die Hochleistungs-Flüssigchromatographie, nach ihrer englischen Bezeichnung «High Performance Liquid Chromatography» HPLC genannt, hat in den letzten Jahren mit einer enormen Wachstumsrate die Laboratorien nahezu aller Sparten der Chemie erobert. Ihre Möglichkeiten und Vorteile bieten sich jedem Anwender anders dar; es sei beispielhaft aus der eigenen Praxis auf die Unterstützung der Arbeit des synthetischen organischen Chemikers hingewiesen.

Dabei werden vor allem zwei Eigenschaften der HPLC ausgenutzt:

- Ihre Fähigkeit zur Trennung von Isomeren, wie sie in Reaktionsgemischen häufig auftreten.
- Ihre relativ problemlose Anwendung im präparativen Maßstab, womit die so erhaltenen Reinstoffe zur spektroskopischen Strukturaufklärung, zur Ermittlung der genauen physikalischen Daten oder zur weiteren Synthese eingesetzt werden können.

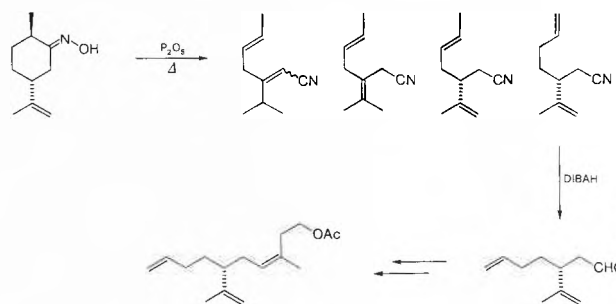
Bei diesen Anwendungen dominiert die Chromatographie in normaler Phase auf Silicagel.

Abb. 1 zeigt die präparative Trennung der Reaktionsprodukte aus der Thermolyse von trans-Dihydrocarvon-oxim [1] (s./Schema 1):

Das Oxim wurde vorgängig ebenfalls mit präparativer HPLC gereinigt, d.h. aus dem cis/trans-Gemisch isoliert. Man beachte die Lage der Doppelbindungen! Die Strukturaufklärung der isolierten Reaktionsprodukte erfolgte mit NMR.

Über diesem schönen Trennbeispiel soll nicht die

Schema 1:



enorme Leistungsfähigkeit der HPLC in der quantitativen Analytik oder in der Spurenanalytik bei komplexer Matrix vergessen werden.

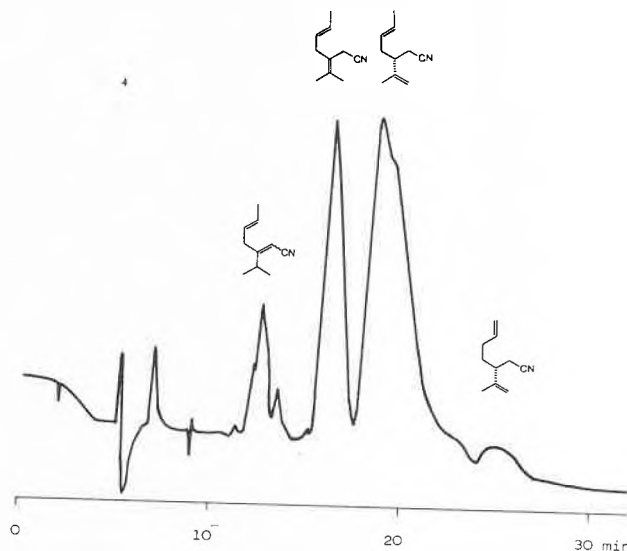


Abb. 1: Trennung von Nitrilen:

Probe: 1000 μ l Lösung mit ca. 250 mg

Säule: 23 mm \times 25 cm + Vorsäule

stationäre Phase: Silicagel 7 μ m

mobile Phase: 14 ml/min Pentan/Diethylether 95:5

Detektor: Brechungsindex

2. Die Grenzen der HPLC

1974, also bereits vor acht Jahren, erschien eine Publikation von Guiochon und Mitarbeitern [2], die mit relativ einfacher Mathematik die theoretischen Grenzen der HPLC aufzeigte (siehe auch [3] und [4]). Die Autoren berechneten druckoptimierte Trennsäulen, bei welchen Länge, Partikelgröße und Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase so gewählt wurden,

* Vortrag vom 8. September 1982 anlässlich der Veranstaltung «Kontron-Land» in Basel

dass der zur Lösung eines gegebenen Trennproblems notwendige Druck minimal ist. Es zeigt sich, dass diese optimalen Säulen im Minimum ihrer *van Deemter*-Kurve betrieben werden. Unter der Voraussetzung, dass gut gepackte Säulen mit einer reduzierten Trennstufenhöhe h von 2-3* verwendet werden können, zeigt die Studie einige überraschende Tatsachen auf:

- «Normales» Trennproblem.

Die benötigte Trennstufenzahl N ist 5000.

Die Retentionszeit t_R soll 5 min sein

(Kapazitätsfaktor $k' = 2$).

Lösung: Länge $L = 10$ cm

Partikelgrösse $d_p = 6,3 \mu\text{m}$

Druck $\Delta p = 11,8$ bar

Der notwendige Druck ist also viel kleiner als heute meist üblich. (Die Viskosität der mobilen Phase ist mit 0,4 mPa·s allerdings eher tief und nur wenig höher als diejenige von Hexan.)

- Einfaches Trennproblem.

$N = 1000$, $t_R = 1$ min.

Lösung: $L = 2,2$ cm

$d_p = 6,9 \mu\text{m}$

$\Delta p = 2,3$ bar

- Sehr schwieriges Trennproblem.

$N = 10^5$, $t_R = 30$ min.

Lösung: $L = 119$ cm

$d_p = 3,8 \mu\text{m}$

$\Delta p = 780$ bar

Erstaunlicherweise dauerte es Jahre, bis die Anregungen von *Guiochon* in die Praxis umgesetzt wurden. Kurze Säulen können jetzt von mehreren Herstellern bezogen werden. Für diese Technik sind einige apparative Konsequenzen zu beachten, die aber durchaus nicht unüberwindliche Probleme bieten (siehe Abschnitt 4).

Dass bei der empirischen Lösung eines «sehr schwierigen Trennproblems» Parameter gefunden werden, die den oben erwähnten erstaunlich gut entsprechen, zeigten kürzlich *Verzele* und *Dewaele* [5]: $N = 68'000$, $t_R = 60$ min, $L = 75$ cm, $d_p = 5 \mu\text{m}$, $\Delta p = 268$ bar.

3. Mikro-HPLC

Heute werden erstaunlicherweise die meisten Trennungen mit Säulen von 4,6 mm Innendurchmesser durchgeführt, obwohl z.B. 3,2-mm-Säulen nicht schlechter sind [6] und für gleiche Analysenzeit nur gerade halb so viel Lösungsmittel benötigen. Es gibt gewichtige Gründe dafür, den Durchmesser noch weit mehr zu verringern:

- Kleiner Lösungsmittelverbrauch, was bereits bei Hexan oder Acetonitril von HPLC-Qualität eine erhebliche Kosteneinsparung bringt; es können dadurch

aber auch sehr exotische und teure, z.B. chirale Lösungsmittel als mobile Phasen verwendet werden.

- Je kleiner der Säulendurchmesser, desto höher die Peaks, weil das Peakvolumen proportional zu dessen Quadrat ist [7]: Vorteile für die Spurenanalytik.

- LC-MS* könnte mit Mikrosäulen, die den Lösungsmittelanfall im Massenspektrometer drastisch verringern, eine ähnlich wichtige Technik werden wie GC-MS.

- Für höchste Trennleistungen sind grosse Längen notwendig, was durch Zusammenhängen mehrerer Säulen von 25 bis 100 cm geschieht; dies scheint sich mit Mikrosäulen besser realisieren zu lassen als mit solchen von üblichem Durchmesser.

Unter den Begriff «Mikro-HPLC» fallen drei Typen von Säulen [8]:

- Offene Kapillarsäulen (analog zur Kapillar-GC). Eine Kapillare von $\leq 50 \mu\text{m}$ Innendurchmesser besitzt als stationäre Phase eine chemisch veränderte Glasoberfläche oder einen Flüssigkeitsfilm. Es sind Systeme in normaler oder umgekehrter Phase möglich.

- «Gepackte» Kapillarsäulen. Vor dem Ziehen der Kapillare wurde das Glasrohr mit Adsorbens gefüllt. Infolgedessen enthält die Kapillare in die Wand eingebettete Partikel z.B. aus Silicagel, die auch chemisch verändert werden können.

- Mikrosäulen. Diese sind analog den üblichen HPLC-Säulen, besitzen jedoch keinen grösseren Durchmesser als 1 mm.

Kapillarsäulen von 50-60 μm [9], [10] bieten kaum Vorteile gegenüber Mikrosäulen, dagegen sind die apparativen Probleme enorm. Theoretische Aspekte wurden von *Knox* [11] und *Guiochon* [12] untersucht. Letzterer zeigt, dass 10^6 Trennstufen sowohl mit Mikro- als auch mit Kapillarsäulen realisierbar sein sollten. Kapillarsäulen bieten erst höhere Trennstufenzahlen, wenn ihr Durchmesser unter 10 μm sinkt, jedoch muss dann das Detektionsvolumen kleiner als 1 nl sein! Ein Beispiel aus der Optimierungsrechnung: Gewünscht sind $10 \cdot 10^6$ Trennstufen.

Lösung: Kapillardurchmesser 6,5 μm

Totzeit 19 Stunden

Druck 1000 bar

Länge 100 m

Dagegen sind die besten bis heute erreichten Werte:

- Kapillardurchmesser 28,5 μm (mit einer Trennstufenzahl von 160'000) [13].

- Detektorvolumen 6 nl (Fluoreszenz mit Argonlaser) [14].

Interessanter als Kapillarsäulen sind Mikrosäulen. Ihre Trennleistung ist ähnlich wie bei den Säulen von konventionellem Durchmesser. Bereits sind Mikrosäulen von 1 mm Durchmesser erhältlich wie auch Ge-

* $h = \frac{\text{Trennstufenhöhe}}{\text{Partikeldurchmesser}}$

* LC-MS:

Kopplung Flüssigchromatographie/Massenspektrometrie

GC-MS: Kopplung Gaschromatographie/Massenspektrometrie

räte, welche die massvollen apparativen Voraussetzungen erfüllen, als da sind:

- Probevolumen $\approx 1 \mu\text{l}$
- Detektorvolumen $\approx 1 \mu\text{l}$
- Totvolumen = 0, indem die Säule ohne Übergangsstücke direkt zwischen Injektor und Detektor eingebaut wird.

Die Probenmenge kann maximal etwa $10 \mu\text{g}$ betragen. Scott und Kucera erreichten mit 14 aneinandergekoppelten Mikrosäulen von je 1 m Länge und 1 mm Durchmesser 750'000 Trennstufen [15]. Abb. 2 ist ein Dokument zur Mikro-HPLC mit normaler Trennleistung [7], von der nur zu hoffen ist, dass sie bald in die Laboratorien Einzug hält. Der Gesamt-Lösungsmittelverbrauch betrug hier 2 ml!

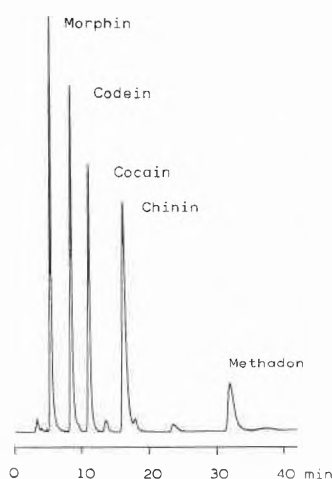


Abb. 2: Trennung von Narcotica mit Mikro-HPLC [7]

Probe: $0,2 \mu\text{l}$ Lösung
Säule: $2 \times 1 \text{ mm} \times 25 \text{ cm}$
stationäre Phase: Octylsilan
mobile Phase: $50 \mu\text{l}/\text{min}$ Methanol/Wasser 80:20
Detektor: UV, Zellvolumen $0,5 \mu\text{l}$

Takeuchi und Ishii verwendeten gepackte Mikrosäulen aus Quarzglas (fused silica) von $0,25 \text{ mm}$ Durchmesser [16]. Ihr extremstes Beispiel zeigt die Trennung von 14 polyzyklischen Aromaten in 15 min auf einer Säule von 3 cm Länge.

4. HPLC mit kurzen Säulen

Die Philosophie dieses Trends in der HPLC ist eine pragmatische: Wieso sollte die Säule länger sein als unbedingt nötig? Auch für quantitative Bestimmungen genügt eine Auflösung benachbarter Peaks von 1^* . Gerade in der Routineanalytik mit ihren wohldefinierten Trennproblemen könnte mit kurzen Säulen Zeit und Lösungsmittel gespart werden.

Ein Hersteller** in Frankreich griff als erster die

* Auflösung 1: Der Schnittpunkt der Wendetangenten zweier benachbarter Peaks berührt die Nulllinie, dagegen liegt das Signal selbst über Nulllinie.

** Prolabo Paris

Ideen Guiochon über druckoptimierte Säulen auf und baute ein einfaches HPLC-Gerät für maximal 50 bar. Injektionstechnik und Zeitkonstante des Detektors waren den kurzen Säulen angepasst; die Säule steckte zudem direkt im Einspritzblock. Was damit erreicht werden konnte, zeigt Abb. 3, wo 8 Peaks in 7 Minuten auf einer 5 cm -Säule getrennt werden.

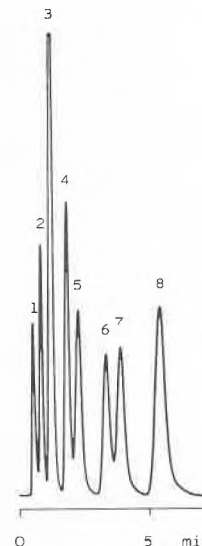


Abb. 3: Trennung von Phenothiazin-Derivaten auf kurzer Säule (nach Prolabo)

Säule: $4 \text{ mm} \times 5 \text{ cm}$
stationäre Phase: Silicagel $6,2 \mu\text{m}$
mobile Phase: $0,8 \text{ ml}/\text{min}$ Diisopropylether/Methanol 1:1 mit $2,6\%$ Wasser und $0,2\%$ Triethylamin

Druck: 15 bar

Detektor: UV 254 nm

Trennstufenzahl: 850 (letzter Peak)

1: 3-Chlor-phenothiazin, 2: Chlorphenethazin, 3: Chlorpromazin, 4: Promazin, 5: 5,5-Dioxy-chlorpromazin, 6: Oxychlorpromazin, 7: 2-Chlor-10-(3-methyl-aminopropyl)-phenothiazin, 8: N-Oxychlorpromazin

Heute bieten mehrere Firmen kurze Säulen (bis 3 cm) von sehr guter Trennleistung an; hier scheint sich das Kartuschensystem durchzusetzen. Ebenso sind einige HPLC-Geräte, welche dieser Technik genügen, im Handel.

5. Superschnelle HPLC

Übliche Trennungen dauern in der HPLC einige Minuten. Wesentlich kürzere Analysenzeiten zu erreichen, ist nicht bloss ein akademisches Problem von theoretischem Interesse, sondern der Schlüssel zur online-Überwachung von grosstechnischen Synthesen mit Prozess-LC. Natürlich wird bei dieser sogenannten superschnellen HPLC die Säule weitab von ihrem *van Deemter*-Minimum betrieben, doch ist der damit verbundene Verlust an Trennleistung um so kleiner, je feinkörniger die verwendete stationäre Phase ist.

Einen Eindruck von superschneller HPLC gibt Abb.

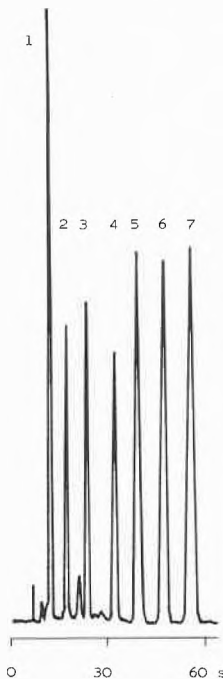


Abb. 4: Superschnelle HPLC [17]

Säule: 4,6 mm × 12,5 cm

stationäre Phase: Octadecylsilan 5 μm

mobile Phase: 6 ml/min Acetonitril/Wasser 65:35

Druck: 280 bar

Detektor: UV 280 nm, apparative Details siehe Text

1: Uracil, 2: Phenol, 3: Nitrobenzol, 4: Toluol, 5: Ethylbenzol,

6: Isopropylbenzol, 7: tert. Butylbenzol

4, wo 7 Komponenten eines Testgemisches in 60 Sekunden getrennt wurden [17]. Die Autoren beschrieben schnelle Trennungen mit 3- oder 5 μm-Säulen von ca. 10 cm Länge. Die verwendete Apparatur unterscheidet sich natürlich in einigen Punkten von der konventionellen:

- Verbindungskapillaren mit 0,18 mm Innendurchmesser (statt 0,25 mm).
- Zellvolumen 2,4 μl (statt 8 μl).

- Zeitkonstante des Detektors 0,135 s (statt ca. 1 s).

Dieses System ist bereits kommerziell erhältlich.

Die Methode wurde erfolgreich zur quantitativen Bestimmung von Inhaltsstoffen in Pharmazeutika, Kosmetika, Lebensmitteln etc. eingesetzt [18].

Noch kürzere Analysenzeiten wurden mit einem System erhalten, welches *Erni* entwickelte [19] und inzwischen ebenfalls auf dem Markt ist. Dabei ist die z.B. nur 3 cm lange Säule direkt zwischen Injektor und Detektor eingespannt, so dass jedes Totvolumen wegfällt. Die angepasste Zeitkonstante von 0,1 s ermöglicht die Trennung von 7 Stoffen in 20 Sekunden. Selbst superschnelle Gradienten sind möglich. Natürlich lässt sich dieses «Super Speed HPLC Kit» auch für herkömmliche Trennungen einsetzen, mit allen Vorteilen, die kurze Säulen bieten.

Superschnelle Mikro-HPLC wurde ebenfalls bereits

beschrieben [20]. Die apparativen Probleme sind enorm, doch nicht unlösbar. Die Publikation zeigt die Trennung von Benzol und Benzylacetat in 2,4 Sekunden (Säulendurchmesser 1 mm).

6. HPLC mit 4 Lösungsmitteln

Neben den bisher beschriebenen Möglichkeiten zur Optimierung der Trennstufenzahl oder der Analysenzeit sollte nicht vergessen werden, dass in der gezielten Beeinflussung der Selektivität das grösste Potential zum Erzielen von Trennungen, die in jeder Beziehung optimal sind, liegt. Allerdings ist es mitunter für den Analytiker schwierig und zeitraubend, ein Phasenpaar mit maximaler Selektivität zur Lösung seines Trennproblems zu finden, so dass er zur unselektiven reversed-phase-Säule mit hoher Trennleistung (und dementsprechendem Preis) greift und mit ihrerseits zeitraubenden Gradienten eine Trennung erzwingt. Nicht optimierte Analysen bedeuten aber immer Zeit- und Lösungsmittelverluste.

Dem neuen Konzept einer Flüssigchromatographie mit vier Lösungsmitteln [21] liegt die theoretisch fundierte Überlegung zugrunde, dass durch richtige Zusammensetzung der mobilen Phase jedes Trennproblem isokratisch (d.h. ohne Gradient) lösbar sei [22]. Ob dieser hohe Anspruch durch die Praxis bestätigt werden kann, wird die Zukunft zeigen.

Snyder klassierte die Lösungsmittel in acht Gruppen [23], je nach Ausprägung der drei grundlegenden Eigenschaften:

- Protonenakzeptor
- Protonendonator
- Dipolwechselwirkung

Zur Chromatographie wird nun ein Lösungsmittel schwacher Elutionskraft zur Einstellung der Eluentenstärke (des k' -Wertes) und je ein Lösungsmittel, welches eine der Eigenschaften möglichst gut repräsentiert, benötigt. Es sind dies (siehe Abb. 5):

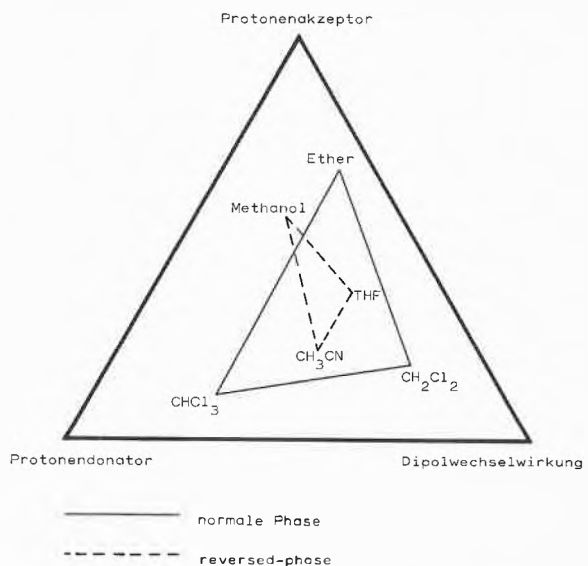


Abb. 5: Das Dreieck der Lösungsmittleigenschaften

- Hexan, Ether (tert. Butylmethyl- oder Diethylether), Chloroform und Methylenchlorid für die Chromatographie in normaler Phase.
- Wasser, Methanol, Acetonitril und Tetrahydrofuran für die reversed-phase-Chromatographie.

Die richtige Zusammensetzung der mobilen Phase zur optimalen Lösung eines Trennproblems kann empirisch oder aber besser systematisch ermittelt werden. Nachdem die günstige Eluentenstärke festgestellt ist, wird die Zusammensetzung von sieben wohldefinierten Lösungsmittelgemischen berechnet. Nach Ausführung dieser sieben Chromatogramme ist die beste Trennung eventuell schon erreicht oder kann durch nur noch geringfügige Modifikation der mobilen Phase gefunden werden. Die Berechnung und Ausführung der sieben Chromatogramme wie auch die Ermittlung der optimalen Trennung kann ein Chromatograph mit Mikroprozessor vollautomatisch übernehmen.

7. Säulenschalten (mehrdimensionale HPLC)

Das «column switching» ist eine Art Gegenstück zur oben beschriebenen Optimierung der mobilen Phase. Hier wird die maximale Selektivität durch einen gezielten Wechsel der stationären (gegebenenfalls auch der mobilen) Phase während der Trennung erreicht.

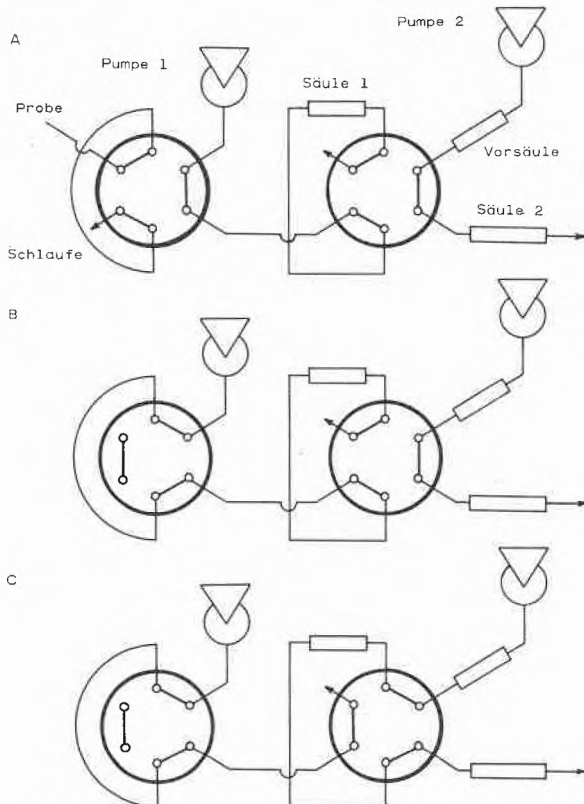
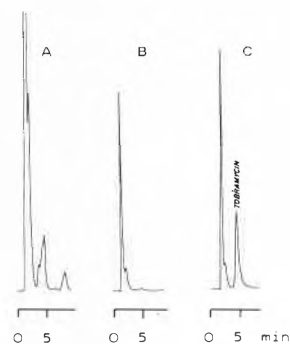


Abb. 6: Schematische Darstellung der einzelnen Schritte für die Trennung von Tobramycin [24]

Der Phantasie des Analytikers sind dabei wenige Grenzen gesetzt. Das Verfahren kann die Probenvorbereitung erheblich vereinfachen, was insbesondere beim Vorliegen einer komplexen Matrix grosse Einsparungen ermöglicht. Kommerzielle Geräte sind bereits auf dem Markt, doch bringen Eigenkonstruktionen gewiss nicht schlechtere Resultate.

Ein Beispiel aus der Fülle der bereits publizierten Trennungen soll die Technik des Säulenschaltens illustrieren [24].

Patienten, die mit dem Aminoglykosid-Antibiotikum Tobramycin behandelt werden, benötigen sorgfältige Überwachung, damit gefährliche Überdosierungen vermieden werden können. In 100 µl Serum werden die Proteine mit 100 µl 0,078 N Sulfosalicylsäure gefällt. Nach Zentrifugation werden 50 µl der überstehenden Lösung in das Dosierventil injiziert (siehe Schritt A in Abb. 6). Das Antibiotikum liegt hierbei protoniert vor. In B wurde das Dosierventil gedreht, so dass die Probe von Pumpe 1 mit saurer mobiler Phase (10 mM Natriumphosphatpuffer pH 5,2) auf Säule 1 gespült wird. Diese kurze Säule (3 cm × 4,6mm) enthält einen Kationenaustauscher als stationäre Phase. Folglich wird Tobramycin zurückgehalten, dagegen ein Grossteil der störenden Begleitstoffe in den Abfall transportiert. Nachdem dies geschehen ist, wird, wie in C gezeigt, das Schaltventil gedreht, womit die Rückspülung des Antibiotikums mit basischer mobiler Phase von Pumpe 2 (50 mM EDTA pH 8,8) und die Trennung auf Säule 2 beginnt. (Man beachte die Vorsäule bei Pumpe 2, welche mit Silicagel gefüllt ist; dadurch wird der alkalische Eluent mit SiO₂ gesättigt und kann der reversed-phase-Säule 2 nicht mehr schaden). Die Detektion im Eluat von Säule 2 geschieht nach dem Zumischen eines Derivatisierungsreagens durch Fluoreszenz.



A: Serum direkt auf Säule 2
 B: Serum auf Säule 1 und 2
 C: Serum eines mit Tobramycin behandelten Patienten auf Säule 1 und 2

Abb. 7: Nachweis von Tobramycin in Serum [24]

Abb. 7 dokumentiert den Erfolg dieses zweidimensionalen Trennverfahrens. A ist das Chromatogramm

von «blankem» Serum bei direkter Injektion auf Säule 2, B bei Kopplung von Säule 1 und 2. Die allermeisten Begleitstoffe sind entfernt worden und der interessante Bereich zwischen 4 und 6 Minuten ist frei von Peaks. C zeigt den Nachweis von Tobramycin in Patientenserum.

8. Ausblick

Es sei betont, dass die fünf hier vorgestellten Verfahren in der HPLC eine subjektive Auswahl darstellen. Vermutlich handelt es sich um Neuentwicklungen, die mehr sind als zwar interessante, aber in der Praxis nicht brauchbare Eintagsfliegen. Über andere, ebenso zukunftssträchtige Trends wurde nichts gesagt; Stichworte seien etwa neue Detektionssysteme inkl. LC-MS und Reaktionsdetektoren oder der steile Aufstieg der Ionenchromatographie, welche z.B. die quantitative Bestimmung von Nitrat in Trinkwasser vereinfacht. Einen guten Einblick in aktuelle Entwicklungen gibt der alle zwei Jahre in *Analytical Chemistry* erscheinende Übersichtsartikel zur HPLC; der letzte erschien im April 1982 [25].



Veronika R. Meyer

Chemiestudium an der Ingenieurschule Burgdorf, Diplom 1974. Seit 1976 Tätigkeit am Institut für organische Chemie der Universität Bern (Prof. H. Arm) als Leiterin des Dienstleistungslabors für HPLC. Verfasserin des Buches «Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie» (Diesterweg Salle/Sauerländer, 2. Auflage, Aarau 1980).

Literaturverzeichnis

- 1 Persönliche Mitteilung C. Weymuth/R. Scheffold (Diplomarbeit C. Weymuth, Institut für organische Chemie, Bern 1982).
- 2 M. Martin, C. Eon und G. Guiochon: *J. Chromatogr.* 99, 357 (1974).
- 3 M. Martin, C. Eon und G. Guiochon: *J. Chromatogr.* 108, 229 (1975).
- 4 M. Martin, C. Eon und G. Guiochon: *J. Chromatogr.* 110, 213 (1975).
- 5 M. Verzele und C. Dewaele: *Journal of HRC & CC* 5, 245 (1982).
- 6 V.R. Meyer, W.D. Luef und H. Wolleb: *Alimenta* 18, 97 (1979).
- 7 R.R. Ryall und H.D. Kessler Jr.: *Int. Lab.* 12 (5), 68 (1982).
- 8 M. Novotny: *Anal. Chem.* 53, 1294A (1981).
- 9 D. Ishii, T. Tsuda, K. Hibi, T. Takeuchi und T. Nakanishi: *Journal of HRC & CC* 2, 371 (1979).
- 10 D. Ishii und T. Takeuchi: *J. Chromatogr. Sci.* 18, 462 (1980).
- 11 J.H. Knox: *J. Chromatogr. Sci.* 18, 453 (1980).
- 12 G. Guiochon: *Anal. Chem.* 53, 1318 (1981).
- 13 T. Tsuda und G. Nakagawa: *J. Chromatogr.* 199, 249 (1980).
- 14 C.W. Hershberger, J.B. Callis und G.D. Christian: *Anal. Chem.* 51, 1444 (1979).
- 15 R.P.W. Scott und P. Kucera: *J. Chromatogr.* 169, 51 (1979).
- 16 T. Takeuchi und D. Ishii: *J. Chromatogr.* 213, 25 (1981).
- 17 J.L. DiCesare, M.W. Dong und L.S. Ettre: *Chromatographia* 14, 262 (1981).
- 18 M.W. Dong und J.L. DiCesare: *J. Chromatogr. Sci.* 20, 49 (1982).
- 19 F. Erni: Vortrag am IV. Schweizerischen HPLC-Symposium, Bürgenstock, Sept. 1981.
- 20 R.P.W. Scott, P. Kucera und M. Munroe: *J. Chromatogr.* 186, 475 (1979).
- 21 R. Lehrer: *Int. Lab.* 11 (8), 76 (1981).
- 22 J.L. Glajch, J.J. Kirkland, K.M. Squire und J.M. Minor: *J. Chromatogr.* 199, 57 (1980).
- 23 L.R. Snyder: *J. Chromatogr. Sci.* 16, 223 (1978).
- 24 G.J. Schmidt und W. Slavin: *Chromatogr. Newslett.* 9, 21 (1981).
- 25 R.E. Majors, H.G. Barth und C.H. Lochmüller: *Anal. Chem.* 54, 323R (1982).

Neues aus Wissenschaft und Technik

Resistenz von Schadinsekten ist ein lösbares Problem

Resistenz von Insekten gegen Insektizide hat eine bereits über siebzehnjährige Geschichte. Um 1910 wurden in den USA die ersten Schildläuse beobachtet, die Spritzungen mit Schwefelkalkbrühe

überlebt hatten, also gegen dieses Mittel resistent geworden waren. 1916 folgte die kalifornische Orangen-Schildlaus mit Resistenz gegen Blausäure, um 1920 wurde in den USA die Bekämpfung der Obstmade mit Arsenpräparaten zunehmend schwieriger. Resistenz

trat also auf, lange bevor organische Synthesepreparate im Pflanzenschutz eingesetzt wurden.

In Fachzeitschriften wie in Tageszeitungen konnte man lesen, dass 1980 schon 414 Insektenarten mit Resistenz gegen Schädlingsbekämpfungsmittel registriert worden waren. Das tönt, wie wenn eine chemische Bekämpfung dieser Schädlinge unmöglich wäre — und wird auch häufig so interpretiert. Diese Behauptungen sind falsch, denn Resistenz ist ein komplexer Begriff und immer mit den folgenden Fragen verbunden: Gegen welche Präparate, gegen welche Präparatgruppen besteht Resistenz? Welches ist das Ausmass der Resistenz (geographische Verbreitung, Zeitraum und Resistenzhöhe) und welcher Mechanismus steht dahinter?

Was ist Resistenz und wie entsteht sie?

Bei einer Population von Schadinsekten wird dann von Resistenz gesprochen, wenn die Mehrheit der Individuen nicht mehr auf einen Wirkstoff reagieren, mit dem die Grösse der Population ursprünglich unter der wirtschaftlichen Schadensschwelle gehalten werden konnte.

Es ist heute erwiesen, dass Resistenz die Folge einer Selektion innerhalb einer Population ist, und nicht das Ergebnis einer Erbgutveränderung durch die eingesetzten Wirkstoffe. Resistente Individuen sind unempfindlich gegen gleichbleibende Dosen und vermehren sich in zunehmendem Masse. Die Folge ist eine resistente Population.

Umfangreiche Gruppen von Insektiziden sind sich in der chemischen Struktur wie auch im biologischen Wirkungsmechanismus sehr ähnlich. Dies erhöht die Gefahr der sogenannten Kreuzresistenz: Eine Insektenpopulation, die gegen ein Insektizid A Resistenz entwickelt hat, wird mit grosser Wahrscheinlichkeit auch auf ein ähnlich wirkendes Insektizid B bald nicht mehr ansprechen.

Lösungswege für das Resistenzproblem

Der moderne Landbau steht dem Resistenzproblem keineswegs machtlos gegenüber. Es geht in erster Linie darum, die wesentlichen Faktoren in den Griff zu bekommen, welche das Tempo der Resistenzentwicklung beeinflussen.

Einzelne Faktoren sind allerdings vorgegeben und entziehen sich dem menschlichen Eingriff. Dazu gehören die anfängliche Häufigkeit der Resistenzträger innerhalb einer Population und das Vermehrungspotential eines Schädlings (der Frostspanner mit nur einer Generation pro Jahr entwickelt weniger schnell Resistenz als Blattsauger mit vier und mehr Generationen pro Saison). Auch die Art der Resistenzvererbung spielt mit: Ist ein Teil der Eltern resistent, der andere empfindlich, können die Nachkommen je nach Dominanz der Resistenzgene resistent, intermediär oder empfindlich sein, wobei dieser letzte Fall zum langsamsten Resistenzaufbau führt. Ist man sich dieser biologischen Faktoren bewusst, erleichtert dies eine Risikoabschätzung.

Die Einwanderungsrate der Schädlinge und das Vorkommen von Verstecken, also Refugien, lässt sich nur bedingt kontrollieren. In der Praxis stellt man immer wieder fest, dass Resistenzbildung dort am stärksten verzögert wird, wo von aussen am meisten unbehandelte, d.h. noch voll empfindliche Schädlinge einwandern können. Wo immer die Möglichkeit geboten ist, sollte man die Einwanderung unbehandelter Insekten zulassen und nicht gezielt verhindern. Amerikanische Fachleute empfehlen, bei grossräumigen Behandlungen unbehandelte Streifen zu lassen. Es besteht kein Zweifel daran, dass auch diese Massnahme zur Resistenzverzögerung beiträgt.

In Bezug auf Wirkstoffwahl, abwechslungsweise Verwendung verschiedener Wirkstoffe, Aufwandmenge, Behandlungszeitpunkt und Behandlungsfrequenz kann der Landwirt — im Gegensatz zu den oben aufgezählten Faktoren — weitgehend frei entscheiden. Hier können also geeignete Massnahmen getroffen werden.

Ein wesentlicher Punkt ist die Aufwandmenge

Ist es günstiger, sie massiv zu erhöhen oder eher tief anzusetzen? Zahlreiche Computer-Modellstudien belegen, dass Ueberdosierungen wesentlich schneller Resistenz erzeugen als knapp gehaltene Dosierungen. Diese Studien gehen von der Voraussetzung aus, dass im Feld nie alle Schädlinge getroffen werden. Je massiver die Dosie-

rung, desto energischer der Selektionsvorgang, desto vollständiger die Vernichtung der empfindlichen Schädlinge. Das Verhältnis von empfindlichen zu resistenten Ueberlebenden verschlechtert sich rapide. Eine einzige Behandlung mit einer massiven Ueberdosierung erhöht die relative Häufigkeit resistenter Individuen im Vergleich zu den empfindlichen genau so stark wie mehrere Behandlungen mit einer massvoll angesetzten Dosierung. Die Aufwandmenge soll so festgelegt werden, dass die Schädlingspopulation die Schadensschwelle nicht überschreitet. Das letzte Rundschreiben des GIFAP (Groupement International des Associations Nationales de Fabricants de Produits Agrochimiques) zum Thema Resistenz belegt, dass Resistenzentwicklung nur dann wirkungsvoll unterbunden wird, wenn der durch das Präparat ausgeübte Selektionsdruck eingeschränkt wird. Ueberdosierungen sollen also fallengelassen werden zugunsten einer massvollen Aufwandmenge, welche immer noch eine ausreichende Wirkung garantiert.

Um die Entwicklung von Resistenz in einer Schädlingspopulation möglichst lange hinauszuschieben, wird ferner empfohlen, abwechselnd Wirkstoffe mit völlig verschiedenem Wirkungsmechanismus einzusetzen. Dadurch wird die einseitige Selektion bei jedem Wechsel unterbrochen. Diese Empfehlung bleibt dann Theorie, wenn Alternativen fehlen oder wesentlich teurer sind.

First tuneable laser ready next year

Results from initial operations with the world's first tuneable laser, to be built in Scotland, are expected within the next 12 months.

This is the hope of Professors Desmond Smith and Carl Pidgeon, of Heriot-Watt University in Edinburgh. They are to cooperate with colleagues from Glasgow University in designing and building what is foreseen as a unique research tool for use in laser chemistry and investigations in the new field of photonic logic-switching semiconductors by light instead of electricity.

The device, known as a free electron laser, will be built and operated by the two Scottish universities with financial backing of more than £ 500,000 from Britain's Science and Engineering Research Council (SERC).

It will be different from all existing lasers, which operate at fixed frequencies. The newcomer will produce high megawatt power combined with very short pulses of intense infra-red radiation at wavelengths of between two and 20 micrometres.

The special property of free electrons, which differ from any other material used to make lasers, is that the light wavelengths can in principle be tuned all the way from the ultra-violet to far infra-red spectral region.

Short Pulses

It is the combination of tuneability with short pulses and high powers that will make it so useful as both a research and industrial tool.

The superlaser will be based on the 160 million electron volt linear accelerator at Glasgow University's Kelvin Laboratory. The free electrons will emerge from the accelerator at velocities approaching the speed of light. The laser will then project bursts of these electrons through an oscillating magnetic field. The alternating magnetic field bends the electron beam to make it emit radiation.

The wavelength of the radiation is determined directly by the energy of the electron beam, which can be varied to «tune» the laser. Researchers in California have made the Stanford linear accelerator act as a free electron laser but were unable to tune it. The Los Alamos National Laboratory in the US is also building a complex tuneable free electron laser but the Scottish laser is expected to win the race to demonstrate full tuneability and produce the first results from its operation.

Among European and US universities and institutions co-operating in the project are Imperial College, London, the Universities of New Mexico and Arizona, the SERC laboratory at Daresbury, north-west England, and Los Alamos National Laboratory in New Mexico.

J.F. Webb

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1982

Neue Mitglieder

Heimgartner Heinz, Dr., PD f. org. Chemie an der UNI ZH, Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich

Kunz Fritz, Dr.sc.techn. ETH-Z, Vogesenstrasse 42, 4106 Therwil

Liechti Hans-Peter, Dipl.Chem.HTL, Köhlerstrasse 15, 3174 Thörishaus

Müller Paul, Prof. an der UNI GE, Dr. ETH-Z, 6. ch.Mouastier, 1260 Nyon

Ribeaud Marc, Dr. ETH-Z, 16, rue des Clarines, 2800 Delémont

Zambach Werner, Dipl.Chem.HTL, Mittlererstrasse 105, 4056 Basel

Chronik

Wissenschaftspreis der Stadt Basel



Der diesjährige Wissenschaftspreis der Stadt Basel wurde Dr. *Daniel Bellus*, dem Leiter der Zentralen Forschungslaboratorien (ZFL) der Ciba-Geigy AG in Basel zugesprochen und zwar in Anerkennung seiner langjährigen Forschungsarbeiten in Gebieten der «Reaktionen ohne Reagenzien» wie Photochemie, Cycloadditionen, Umlagerungen und metallkatalysierte Reaktionen. Es ist das erste Mal, dass der Wissenschaftspreis der Stadt Basel einem Chemiker zugesprochen wurde.

Dr. Bellus wurde 1938 in der Tschechoslowakei geboren. Sein Chemiestudium absolvierte er in Bratislava. 1967 kam er in die Schweiz und ist heute Schweizer Bürger. 1969 trat er bei der damaligen Geigy AG ein; Leiter der ZFL der Ciba-Geigy AG ist er seit 1981. Dr. Bellus ist auch Lehrbeauftragter für ausgewählte Kapitel der organischen Synthese an der Universität Fribourg.

Hochschulnachrichten — Ehrungen

Universität Basel

Zu Privatdozenten wurden ernannt:

Dr. *Josef Dannacher*, für Chemie

Dr. *Rudolf Naef*, für Chemie

Universität Bern

Prof. Dr. *Jean-Pierre Colombo* wurde zum vollamtlichen Extraordinarius für klinische Chemie befördert.

PD Dr. *Jörg W. Stucki* wurde zum nebenamtlichen Extraordinarius für theoretische Pharmakologie und Biophysik befördert.

Prof. Dr. *Karl-Heinz Kubeczka*, Professor an der Universität Würzburg, erhielt einen Ruf auf das Extraordinariat für Pharmakognosie/Phytochemie.

Universität Genf

Prof. Dr. *Klaus Yvon* wurde zum ordentlichen Professor für strukturelle Kristallographie ernannt.

Dr. *Jürgen Roth* erhielt den *Robert-Feulgen-Preis* der Gesellschaft für Histochemie für die Entwicklung einer Technik zur licht- und elektromikroskopischen Lokalisierung von Proteinen.

Eidgenössische Technische Hochschule Lausanne

Dr. *Joerg Mathieu* wurde zum Privatdozenten für Oberflächenanalytik ernannt.

Universität Zürich

Dr. *Albrecht Salzer* erhielt die *venia legendi* für das Gebiet der Koordinationschemie.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Prof. Dr. *Robert Schwyzer-Nägeli*, Professor für Molekularbiologie, wurde an der Universität Padua im Rahmen der 4. Ernesto Scoffone-Vorlesung mit dem goldenen Siegel der im Jahre 1222 gegründeten Universität für seine Pionierleistungen auf den Gebieten der Synthese, der Struktur-Wirkungs-Beziehungen und der molekularen Wirkungsmechanismen der Peptidhormone sowie für seine Hilfe beim Aufbau der Peptid-Forschungsgruppe in Padua ausgezeichnet.

Dr. *Markus Gisler*, Forschungsassistent am Technisch-chemischen Laboratorium, erhielt den *Max-Kunz-Preis* des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen für die Entdeckung und wissenschaftliche Bearbeitung einer neuen Methode der Einführung von Sulfosäuregruppen in Zwischenprodukten der Farbstoffherstellung mit Hilfe der Phasentransferkatalyse.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 20. Januar 1983: Dr. *H.J. Hediger* (Kantonsschule Rämibühl, Zürich), Probleme der Schulchemie. (Um 16.45 Uhr im grossen Hörsaal des Institutes für Organische Chemie, St. Johannsring 19, Basel).

Berner Chemische Gesellschaft. 5. Januar 1983: Prof. Dr. *W.M. Meier* (Institut für Kristallographie und Petrographie ETHZ), Zeolithische Molekularsiebe in strukturchemischer Sicht. — 19. Januar 1983: Prof. Dr. *H. Brunner* (Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg), Chiralität und asymmetrische Katalyse. (Jeweils um 16.30 Uhr im Hörsaal 16, Erdgeschoss Nordblock, der Chemischen Institute, Freiestr. 3, Bern).

Chemische Gesellschaft Fribourg. 25. Januar 1983: Dr. *W.A. Thomas* (F. Hoffmann-La Roche + Co. AG, Basel), The Application of Computer Graphics to the Design of Novel Therapeutic Agents. (Um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg, Pérolles).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 19. Januar 1983: Prof. Dr. E. Wenkert (University of California, San Diego), Terpene Synthesis. (Um 17.15 Uhr im Auditoire XII, Ecole de Chimie, Place du Château, Lausanne).

Chemische Gesellschaft Zürich. 12. Januar 1983: Prof. Dr. P.L. Luisi (Laboratorium für Technische Chemie, ETHZ), Warum sind Enzyme Makromoleküle? — 19. Januar 1983: Prof. Dr. B.W. Matthews (Institute of Molecular Biology, University of Oregon, Eugene, USA), Structure of Cro repressor and its implications for DNA-protein recognition. — 26. Januar 1983: Prof. Dr. J. Mulzer (Institut für Organische Chemie, Universität München), Stereoselektive Additionen an Carbonsäuren und β -Lactonenolate. (Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal CAB D2 des Chemiealtbaus der ETH, Universitätstrasse 6, 8092 Zürich).

Kolloquium für Photographie und Bildverarbeitung ETHZ. 13. Januar 1983: U. Tillmanns (Verlag Photographie, Schaffhausen), Fotografie in der Schweiz — Beitrag eines kleinen Landes an ein grosses Medium. (Um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C3, Clausiusstrasse 26, Zürich).

Ausland

IUPAC 1983

IUPAC General Assembly

August 18-26. 32nd IUPAC General Assembly, Lyngby/Copenhagen, Denmark. (IUPAC Secretariat, 2-3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 3YF, UK.)

DECHEMA

Messen und Regeln in der Chemischen Technik

7.-12.3.83 (anwendungsnaher Experimentalkursus mit Praktikum) Frankfurt aM, Dechema-Institut

Experimentalkursus Biotechnologie

7.-18.3.83 Braunschweig-Stöckheim, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung

Sicherheitsfragen in der Biotechnologie

9.-10.6.83 Zürich, Institut für Biotechnologie, ETH Hönggerberg

Datenerfassung und -verarbeitung in der Biotechnologie

3.-7.10.83 Zürich, Institut für Biotechnologie, ETH Hönggerberg

Sekretariat:

DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Postfach 970146, 6000 Frankfurt am Main 97, Deutschland

VDI-Bildungswerk

Dosieren von Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen

10./11.2.83 in Frankfurt/M, Veranstaltungs-Nr. 41-20

Planung und Bau verfahrenstechnischer Anlagen — Projektmanagement und Fachplanungsfunktionen

in Düsseldorf vom 2.-5.2.83 und in Stuttgart vom 16.-19.3.83
Veranstaltungs-Nr. 41-17

Auskunft:

Verein Deutscher Ingenieure, Postfach 1139, 4000 Düsseldorf, Deutschland

Buchbesprechungen

Schweiz. Lebensmittelbuch

Zweiter Band, Ringbuch IV. 20. Lieferung. Kapitel 48: Gebrauchsgegenstände aus Kunststoff mit Sachverzeichnis. 1982. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, 3001 Bern.

Mit der Einführung von Kunststoffen als Material für Lebensmittelverpackungen und -Behälter erwuchs der amtlichen Lebensmittelüberwachung ein recht komplexes Aufgabengebiet. Kunststoffe, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen, fallen lebensmittelrechtlich unter den Begriff «Gebrauchsgegenstände», die weder di-

rekt noch indirekt das Leben oder die Gesundheit des Konsumenten gefährden dürfen. Wenn die herkömmlichen Werkstoffe wie z.B. Glas, Keramik, Papier usw. in ihren Auswirkungen auf Lebensmittel einigermaßen überblickbar waren, so traf dies bei den Kunststoffen wegen der überaus grossen Zahl von z.T. völlig neuartigen Zusatzstoffen (Weichmacher, Stabilisatoren, Antioxydantien usw.) nicht mehr zu. Es musste daher ein dichtes gesetzliches und analytisches Kontrollnetz aufgebaut werden, um die Vielfalt in den Griff zu bekommen. Die Bewilligungspflicht für Zusatzstoffe liegt beim Bundesamt für Gesundheitswesen, die Ueberwachung der Zusammensetzung dagegen beim Kantonschemiker. Das vorliegende Kapitel 48 enthält zunächst Methoden, mit welchen die obligatorische (vertrauliche) Deklaration der Zusammensetzung durch den Hersteller vom Amtchemiker generell überprüft werden kann. — Kunststoffe können aber auch niedermolekulare Stoffe an das Lebensmittel abgeben, ohne dass damit eine Gefährdung der Gesundheit verbunden ist. Es handelt sich in solchen Fällen um eine Verunreinigung des Lebensmittels, die unzulässig ist, wenn sie 60 ppm überschreitet. Unabhängig von einer Konzentration ist der Uebergang all jener Stoffe unstatthaft, die das Lebensmittel organoleptisch beeinflussen. Zur analytischen Erfassung dieser Stoffübergänge bietet das Kapitel 48 erprobte Methoden an. — Probleme bietet vor allem die globale Erfassung derjenigen niedermolekularen Stoffe, die aus einem Kunststoff in Öle, Fette und fetthaltige Lebensmittel diffundieren (migrieren) können. Unter diesen Umständen vermögen die Triglyceride des Lebensmittels auch in den Kunststoff hinein zu migrieren und verunmöglichen damit eine einfache Differenzwägung. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde in Deutschland eine Methode entwickelt, die mit ^{14}C -markierten und standardisierten Triglyceriden arbeitet. Die ^{14}C -Markierung ermöglicht die direkte Bestimmung der in den Kunststoff hineindiffundierten Triglyceride. Die Methode ist ringgeprüft und fand deshalb Aufnahme ins Kapitel 48. Eine entsprechende GC-Methode, die auch von kleineren Laboratorien ausgeführt werden kann, wird zusätzlich Aufnahme finden, sobald sie einem Ringversuch unterzogen wurde. — Im übrigen wird das vorliegende Kapitel durch recht umfassende «Hinweise zum Prüfungsgang und Richtlinien für die Beurteilung» eingeleitet, welche das Konzept der amtlichen Kontrolle von Kunststoffen ausführlich darstellt. *Red.*

Bioorganic Chemistry, A Chemical Approach to Enzyme Action

By Hermann Dugas and Christopher Penney. 1981. 81 figs. XII + 508 pages. Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price cloth DM 59.—.

Es ist nicht ganz einfach, eine Fülle von Informationen chemischer und biochemischer Art in einem einzigen Buch unterzubringen. Dies ist den beiden Autoren meines Erachtens gut gelungen. Am Ende der Lektüre dieses Buches besitzt der (aufmerksame) Leser das Rüstzeug, um beispielsweise die Biosynthese vieler Naturstoffe verstehen zu können. Für die besprochenen Enzymreaktionen werden jeweils chemische Analoga erwähnt und diskutiert.

Nach einer sehr allgemein gehaltenen, kurzen Einführung folgt ein Kapitel über die Chemie und die Biochemie von Aminosäuren bzw. von Peptiden. Neben biochemischen Synthesen von Proteinen sind auch in-vitro Verknüpfungen von Aminosäuren beschrieben. Ein Kapitel über Phosphate macht den Leser mit den Grundbegriffen der Nucleotidchemie vertraut. Den zentralen Teil des Buches nehmen zwei Kapitel über Enzymchemie und Enzymmodelle ein. Nach einem Kapitel über Metallionen, von denen begreiflicherweise nur die wichtigsten besprochen werden konnten, schliesst der Text mit einem Kapitel über die Chemie der Cofaktoren.

Es ist beinahe unvermeidlich, dass sich auch einige Schönheitsfehler in den Text einschleichen konnten. Bei der Rhodium-katalysierten Hydrierung von Dehydroaminosäuren wäre ein Hinweis nützlich, dass auch Chiralität am Phosphoratom hohe Enantiomerenüberschüsse induzieren kann. Die Erläuterung des Begriffes Pseudorotation kommt etwas zu kurz. Insbesondere dürfte die ausführlich dargestellte Hydrolyse eines cyclischen Phosphates für einen An-

fänger schwer verständlich sein, da sich ausgerechnet in diesem Schema ein Druckfehler befindet. Die Erwähnung der einfachsten enzymkinetischen Schemata und einiger Reaktionsprofile hätte nicht geschadet. Der Rezensent bedauert, dass der Begriff Umpolung bei den Cofaktoren nicht *expressis verbis* erwähnt wird.

Diese Bemerkungen vermögen indessen den positiven Eindruck nicht zu schmälern. In einer kurzen Zusammenfassung liegt hier ein Überblick über das Gebiet der bioorganischen Chemie vor. Die Darstellung ist interessant und leicht lesbar. Die Ausstattung mit Abbildungen ist gut gelungen. Das Buch kann allen empfohlen werden, die sich ein Grundwissen über bioorganische Chemie aneignen möchten.

Werner Angst

Solar Energy Materials

Vol. 49 of: Structure and Bonding

Editors: M.J. Clarke, J.B. Goodenough, P. Hemmerich, J.A. Ibers, C.K. Jørgensen, J.B. Neilands, D. Reinen, R. Weiss, R.J.P. Williams. 1982. 182 pages. cloth. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York: Price DM 94.—; approx. US \$ 43.80.

In dem vorliegenden Band werden drei völlig verschiedene Ansätze zur Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische und in chemische Energie besprochen. Im ersten Kapitel wird eine Möglichkeit beschrieben, Sonnenenergie ohne fokussierende Elemente aufzukonzentrieren. Es trägt den Titel «Luminescent Solar Concentrators for Energy Conversion». Der von R. Reisfeld und C.K. Jørgensen abgefasste Aufsatz enthält wichtige allgemeine Überlegungen zu den LSC (Luminescent Solar Concentrators) und es werden wertvolle Daten über seltene Erden, Cr^{3+} , Mn^{2+} und UO_2^{2+} als Lumineszenzmittel zusammengestellt. Obwohl ein Abschnitt mit «Inorganic Materials vs. Organic Dyes» überschrieben ist, werden fast ausschließlich anorganische Verbindungen diskutiert. Ein echter Vergleich zwischen anorganischen und organischen Lumineszenzmitteln müsste viel mehr Detailinformationen über die organischen Farbstoffe enthalten.

Das zweite Kapitel wurde von der Lausanner Gruppe M. Grätzel, K. Kalyanasundaram, J. Kiwi abgefasst und trägt den Titel «Visible Light Induced Cleavage of Water into Hydrogen and Oxygen in Colloidal and Microheterogeneous Systems». Wer sich über die in dieser Gruppe bearbeiteten Systeme einen Überblick verschaffen möchte, findet hier raschen und leicht lesbaren Zugang.

Helmut Tributsch hat unter dem Titel «Photoelectrochemical Energy Conversion Involving Transition Metal d-States and Intercalation of Layer Compounds» interessante photoelektrochemische Eigenschaften von Sulfiden und Seleniden einer Reihe von Ubergangsmetallen zusammengestellt. Neben den photoelektrochemischen Eigenschaften werden auch Möglichkeiten zur Verwendung dieser Verbindungen in thermochemischen Speichersystemen diskutiert. Der Aufsatz enthält eine Reihe von interessanten Anregungen.

Damit kein falscher Eindruck entsteht, ist es notwendig zu erwähnen, dass in keinem der drei Kapitel ein System beschrieben wird, das bereits praktische Verwendung findet. Es handelt sich um die Darstellung von Forschungsergebnissen, von denen heute noch nicht abgeschätzt werden kann, ob sie zu einer praktischen Anwendung führen werden.

Gion Calzaferri

Plasma Science and Technology

By Herman V. Boenig. 1982. 96 line drawing, 79 tables + 299 pages. Carl Hanser Verlag München/Wien. Price DM 78.—

Während den letzten Jahren sind mehrere, zum Teil gut gelungene Bücher über die Anwendung von Plasmen erschienen. Im Falle des vorliegenden Buches von H.V. Boenig muss leider festgestellt werden, dass der Inhalt dem breiten Titel nicht entspricht. Von insgesamt acht Kapiteln sind fünf ausschließlich der Plasmopolymerisation gewidmet, dem Interessensgebiet des Autors. Diese Kapitel können als relativ gut gelungene Einführung in die Problematik der plasmainduzierten Polymerisation und Oberflächenbehandlung

von Polymeren bezeichnet werden. Der Leser, der sich für dieses Gebiet interessiert, würde in Kapitel 6 und 7 auch nützliche Informationen über die Eigenschaften von Plasma-Polymeren finden. Die übrigen Kapitel reflektieren die Tatsache, die übrigens auch für die meisten kürzlich erschienenen Bücher gilt, dass es einem Autor selten gelingt, das gesamte Gebiet der Plasmachemie angemessen zu behandeln. Im vorliegenden Fall werden praktisch nur die Niederdruck-Glimmentladungen behandelt. Nach einer kurzen Exkursion in die Geschichte der Plasmaforschung (Kap. 1) diskutiert der Autor die Natur des Plasmas (Kap. 2) und die Elementarprozesse in Glimmentladungen (Kap. 3). Man merkt jedoch, dass dieser Teil aus anderen, eher älteren Büchern zusammengefasst wurde und viele Ungenauigkeiten und manche Fehler enthält. (Nur einige Beispiele: Die Elektronenenergieverteilung entspricht in den meisten Fällen *nicht* derjenigen von Maxwell (S. 33). Die heutigen industriellen Ozonizatoren sind *nicht* eine «variation of coronas» (S. 20) und sie haben leider *keinen* «hohen» Wirkungsgrad (S. 58). Bei der sogenannten «induktiven Kopplung» wird die Glimmentladung durch das elektrische und *nicht* durch das magnetische Wechselfeld erzeugt (S. 76). Ähnliches gilt auch für das letzte Kapitel, das dem Leser nur als eine kurze Information über weitere Anwendungen der Plasmachemie dienen kann. Dabei werden die wichtigsten Anwendungen der Niederdruckentladungen wie Plasmaätzen und Abscheidung dünner Filme in der Halbleitertechnologie nur kurz berührt.

S. Vepřek

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher

Keine Besprechung

The Biological Chemistry of Iron.
Nato Advanced Study Institutes Series.
Ed. by H.B. Dunford, D. Dolphin, K.N. Raymond and L. Sieker.
D. Reidel Publishing Company Dordrecht/Boston/London.

The Study of Fast Processes and Transient Species by Electron Puls Radiolysis.
Nato Advanced Study Institutes Series.
Ed. by J.H. Baxendale and F. Busi.
D. Reidel Publishing Company Dordrecht/Boston/London.

Proceedings of the First International Symposium on Cyclodextrins.
Advances in Inclusion Science.
Ed. by J. Szejtli.
D. Reidel Publishing Company Dordrecht/Boston/London.

Non-Linear Raman Spectroscopy and Its Chemical Applications.
Nato Advanced Study Institutes Series.
Ed. by W. Kiefer and D.A. Long.
D. Reidel Publishing Company Dordrecht/Boston/London.

Quantum Theory of Chemical Reactions.
Volume III. Chemisorption, Catalysis, Biochemical Reactions.
Ed. by R. Daudel, A. Pullmann, L. Salem and A. Veillard.
D. Reidel Publishing Company Dordrecht/Boston/London.

Neue Zeitschriften

Journal of Carbohydrate Chemistry
Editor: Donald E. Kiely.
Marcel Dekker, Inc., 270 Madison Avenue, New York, N.Y. 10016
Volume 1, 1982 containing 3 numbers.
Institutional Rate: \$ 75.—, Individual Rate: \$ 37.50.

Nucleosides & Nucleotides
An International Journal for Rapid Communication.
Executive Editor: John A. Secrist III.
Marcel Dekker, Inc., 270 Madison Avenue, New York, N.Y. 10016
Volume 1, 1982 containing 3 numbers.
Institutional Rate: \$ 75.—, Individual Rate: \$ 37.50.

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Hewlett-Packard stellt den ersten freistehenden, massenselektiven Detektor für die Gaschromatographie vor

Hewlett-Packard kündigt einen neuen Detektor für die Gaschromatographie an, der zur spezifischen und selektiven Identifikation der Bestandteile von Proben entwickelt wurde. Der massenselektive Detektor (MSD) HP 5970A ist nach den neuesten technologischen Erkenntnissen entwickelt worden. Der HP 5970A lässt sich an die meisten Kapillar-Gaschromatographen anschließen. Das empfindliche Massenspektrometer und die leistungsfähige Datenverarbeitung machen diesen Detektor zu einem universellen, selektiven und preisgünstigen Hilfsmittel für die Kapillar-Gaschromatographie.



In der Kapillar-Gaschromatographie wird der HP 5970A eingesetzt für die Entwicklung von Analysemethoden zur Bestätigung der Identität von Substanzen, die Drogen-Analyse und zur schnellen Identifikation in Fällen von Überdosierung von Medikamenten. Bei der Analyse von Pestiziden liefert der HP 5970A Analyseergebnisse, die vergleichbar oder besser sind als diejenigen von Stickstoff-, Phosphor-, Flammen-photometrischen oder Elektronen-Einfang-Detektoren.

Der HP 5970A liefert qualitative und quantitative Informationen und bietet darüber hinaus die Möglichkeit der massenselektiven Detektion. In der qualitativen Analyse werden die Komponenten einer Probe durch Massenspektren bestätigt.

Die «Selected-Ion-Monitoring»-(SIM) Software ermöglicht die quantitative Bestimmung von bis zu 6 Ionen und ermöglicht somit einen sehr empfindlichen und spezifischen Nachweis fast beliebiger Substanzen. Die erreichbaren Nachweisgrenzen sind bei erhöhter Selektivität mit traditionellen Detektor-, Integratorsystemen vergleichbar. Das System HP 5970A besteht aus zwei Modulen. Das Detektor-Modul, das links oder rechts vom Gaschromatograph aufgestellt werden kann, enthält den hyperbolischen Quadrupol-Massen-Analysator, eine luftge-

kühlte Turbo-Molekular-Pumpe und die notwendige Elektronik. Die Kontrolleinheit enthält den Tischcomputer HP 9825B und den Grafikdrucker HP 2671G. Serienmässig wird mit dem HP 5970A Software zur Spektraldaten-Erfassung während einer GC-Analyse, SIM und interne Diagnose geliefert. Der Rechner ist in «HPL» frei programmierbar und erlaubt dem Anwender, eigene Programme zu entwickeln.

Leserdienst 12

Halbautomatische Probenaufgabe

für die HPLC übernimmt der AS-1, der als asynchroner Probengeber bezeichnet wird. Das Wort «asynchron» soll auf die besondere Funktionsweise hindeuten: In die Probenschleife wird wie üblich die Probe manuell injiziert. Die Betätigung der «Start»-Taste bringt die Pneumatik in Gang und die Probe gelangt auf die Trennsäule.

Nach einer vorbestimmten Zeit schaltet das Ventil selbsttätig in die Ladeposition zurück und kann noch während der laufenden Analyse mit einer zweiten Probe beladen werden. Alles weitere übernimmt der AS-1: Nach Ablauf der eingestellten Analysenzeit wird die 2. Probe automatisch auf die Säule injiziert. Dieser Probenaufgabevorgang kann beliebig oft wiederholt werden.



Das Gerät enthält ein pneumatisch betätigtes Rheodyne-Probenaufgabeventil (Typ 7125) und einen Elektronikteil zur Steuerung und Kontrolle des Ventils und der Zeitfunktionen. Verschiedene Probenschleifen von 10 µl ... 2000 µl sind einbaubar. Leserdienst 13

Neue Beckman-Trennsäule für die Hochleistungs-Flüssigchromatographie

Beckman stellt eine neue Trennsäule µ-Spheroge1® Carbohydrate vor, die schnelle und präzise flüssigchromatographische Trennungen von Kohlenhydraten ermöglicht.

Im Zusammenspiel mit dem Beckman-Hochleistungs-Flüssigchromatographen,

Modell 341, und dem Beckman-Refraktometer, Modell 156, erlaubt diese Säule die ausgezeichnete Auflösung von Tri-, Di- und Monosacchariden sowie von verschiedenen Zuckeralkoholen. Glycerin und Äthanol lassen sich von Zuckern in einem Arbeitsgang trennen.

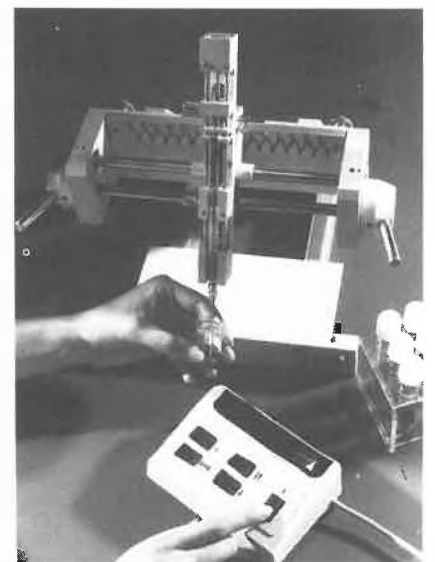
Unter Anwendung der Ligandenaustauschchromatographie an einem modernsten Harz bietet die µ-Spherogel Carbohydrate eine gleichmässige Reproduzierbarkeit, lange Lebensdauer und kurze Analysenzeiten.

Diese Säule ist einfach zu bedienen. Kein Gradientenbetrieb ist erforderlich, und die einzige mobile Phase in den meisten Fällen ist Warmwasser. Eine höhere Selektivität kann aber durch Verwendung von Acetonitril als organischer Modifizierer erreicht werden. Leserdienst 14

Sicher und genau auftragen Halbautomatisches Auftragegerät für die Dünnschicht-Chromatographie

Autoamtisch und reproduzierbar erfolgt der Vorschub in die nächste Auftrageposition mit dem neuen, von der Desaga, Heidelberg, für die Dünnschicht-Chromatographie entwickelten Auftragegerät PS 01. Gesteuert wird der Vorschub mittels auswechselbarer Schablonen. Es gibt sie für Auftrageraster von 5, 6, 9, 10, 12 und 15 mm. Die Schablonen lassen sich schnell und bequem austauschen. Der Auftragevorgang wird beim Absenken der Dosiereinheit auf die DC-Platte ebenfalls automatisch ausgelöst.

Es können 20 bis 10.000 nl Untersuchungslösung mit einer Genauigkeit von < 1%



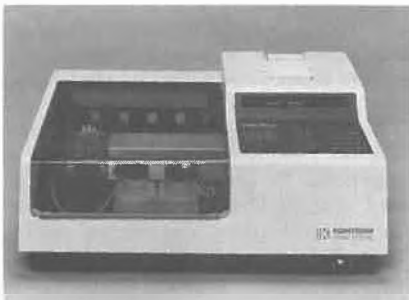
punktförmig appliziert werden. Bei grösseren Auftragsvolumina wird die Lösung pulsweise ausgestossen.

Der Kolbenhub kann auf jedes gewünschte Volumen eingestellt werden. Zum Auftragen lassen sich z.B. 0,5; 1,0; 2,0 und 10,0 μ l-Spritzen verwenden. Da der Kolben beim Ausstossen der Auftragslösung immer bis zum Anschlag in der Nadelspitze läuft, ist die Möglichkeit des Verstopfens der Kanüle nicht gegeben. Eine federentlastete Spritzenführung garantiert eine geringe Auflagekraft, so dass keine Schichtbeschädigung eintritt. Innerhalb der Spritze kommt es auch bei flüchtigen Lösungsmitteln zu keiner Blasenbildung. Die Aufsauge- und die Ausstosseschwindigkeit sind gleichmässig. Nach der Applikation der Probelösung schaltet ein Druck auf die «Spültaste» automatisch drei Spülzyklen ein.

Leserdienst 15

Delpas CL — der «non-dedicated» klinisch-chemische Analysator

Dank der neuen Messmethode des Delpas CL, die differentielle pH-Messung, ist es möglich, mit dem gleichen Gerät eine Vielzahl von Bestimmungen durchzuführen, die von grosser Bedeutung für die klinische Chemie sind.



Der Delpas CL kann heute als Glukose-Analysator, morgen als Harnstoff-Analysator usw. verwendet werden. Der Delpas CL ist sehr einfach zu bedienen:

Gewünschten Test aufrufen, Reagenz einsetzen, 10 μ l Probe (*Vollblut*, Plasma, Serum, Urin) einspritzen und Taste «Messen» drücken, der Delpas CL macht den Rest. Das Messprinzip und die Reagenzien des Delpas CL ermöglichen *Vollblut* als Probe zu verwenden, die Zentrifugation entfällt! Sogar trübe Proben, z.B. lipämische und ikterische Seren beeinflussen die Genauigkeit des Gerätes nicht.

Der Delpas CL ist der fortschrittlichste Einkanal-Mehrzweck-Analysator für die klinische Chemie.

Leserdienst 16

Neue Mikroprozessor-Gaschromatographen

Die neuen GOW-MAC Gaschromatographen Mod. 69-550P mit Wärmeleitfähig-

keitsdetektor und Mod. 69-750P mit Doppel-Flammenionisationsdetektor sind mit einem hermetisch abgedichteten Tastenfeld mit Leuchtioden-Anzeige und einem neu gestalteten Gehäuse konzipiert. Das mit einer Membrane geschützte Tastenfeld verhindert ein Eindringen von Flüssigkeiten in das Gerät. Parameter wie Startzeit, -Temperatur,



Rampe und Endzeit, -Temperatur werden via Mikroprozessor gewählt, angezeigt und können gespeichert werden (5 RAMS). Die Ventile können im Innern des Gehäuses montiert werden, wo sie von externen Temperaturschwankungen geschützt sind. Dadurch wird eine noch genauere Temperaturkontrolle gewährleistet.

Leserdienst 17

Vibrocontrol 1000 — Schwingungsüberwachungsgerät für Einzelmaschinen

Endlich kann auch der Schwingungszustand einzelstehender Maschinen preiswert und ohne grossen Aufwand überwacht werden. Die Carl Schenk AG, Darmstadt, hat hierfür die neue Gerätefamilie Vibrocontrol 1000 entwickelt.



Schwingungsüberwachungsgeräte Typ Vibrocontrol 1000 werden vorzugsweise dann

eingesetzt, wenn die Überwachung einer Maschine in nur einer oder zwei Messstellen ausreicht und die Überwachung mehrerer Maschinen nicht zusammengefasst werden kann.

Drei Baureihen stehen zur Verfügung: die Baureihe C (= Case Vibration) arbeitet mit einem elektrodynamischen Schwingungsaufnehmer. Überwacht wird wahlweise der Effektivwert der Schwinggeschwindigkeit oder der Spitzenwert des Schwingweges der absoluten Gehäuseerschwingungen nach VDI 2056. Die Baureihe R (= Relative Vibration) benutzt zwei berührungslose Weg-Aufnehmer, um gemäss VDI 2059 den Maximalausschlag der relativen Wellenschwingungen in einer Messebene zu erfassen.

Relative Wellenverlagerungen werden mit der Baureihe A (= Axial-Position) unter Verwendung eines berührungslosen Weg-Aufnehmers überwacht. Jedes Gerät für sich bildet ein autarkes Überwachungssystem mit eigener Spannungsversorgung, zwei Grenzwertrelais, Strom- und Spannungsausgängen sowie automatischer Selbstüberwachung mit separatem Schaltrelais.

Neben der Ausführung als reines Überwachungsgerät können auch Gerätekombinationen zum Überwachen, Anzeigen und Registrieren geliefert werden.

Die komplette Überwachungs-Elektronik ist in einem robusten Aluminiumgehäuse (IP 65) untergebracht und kann direkt vor Ort installiert werden. Eine Vielzahl von Optionen ermöglicht eine Anpassung an unterschiedliche Überwachungsaufgaben. Exgeschützte Schwingungsaufnehmer erlauben auch den Einsatz in explosionsgefährdeten Bereichen.

Wie für alle Überwachungsanlagen vom Typ Vibrocontrol gewährt Schenk auch für dieses Gerät eine 5-jährige Garantie.

Leserdienst 18

Nach wie vor aktuell: Mechanische Strömungswächter

Die Kobold Strömungs-Messer bzw. -Wächter arbeiten nach dem Prinzip der bekannten Schwabekörper-Durchflussmesser, jedoch



ohne Verwendung des allgemein üblichen, sich nach oben erweiternden konischen Messrohres.

Die patentrechtlich geschützten Geräte beinhalten stattdessen ein zylindrisches Führungsrohr, das entlang des Umfangs konisch geschlitzt ist.

Dadurch sind u.a. die üblichen Führungsprobleme des zylindrischen Schwebekörpers in konischen Messglas beseitigt.

Durch die neuartige Konzeption in Verbindung mit einem entsprechend grossen, stets gleichbleibenden Ringspalt zwischen Schwebekörper und Führungsrohr wurde eine wesentliche Minderung der Schmutzempfindlichkeit erreicht.

Ein weiterer, besonderer Vorteil ist damit gegeben, dass die bisher üblichen Messbereichsfaktoren von 1:5,5 oder max. 1:11 wesentlich nach unten als auch nach oben, z.B. 1:2,5 oder 1:25 überschritten werden.

Trotz der zum Teil grösseren Messbereichsfaktoren sind die Geräte in ihren Abmessungen wesentlich kleiner als bisher bekannte Geräte.

Diese Tatsache führt zu einem Gerätepreis, der erheblich unter bisher bekannten Marktpreisen liegt.

Der Schwebekörper enthält Permanentmagnete, die einen ausserhalb des Strömungskreises angeordneten Schutzgas-Kontakt (reed-switch) betätigen, d.h. das durchströmende Medium ist vom elektrischen Kontakt hermetisch getrennt.



Er ist darüber hinaus in einem höhenverstellbaren Schaltgehäuse eingegossen, wodurch eine Kontaktbeschädigung selbst durch aggressive Atmosphäre ausgeschlossen ist. Durch das einströmende Medium wird der Schwebekörper angehoben. Erreicht er mit seinem Magnetfeld die Kontaktzungen des Reedschalters, schliesst sich der Kontakt. Wird die Durchflussmenge grösser, so steigt der Schwebekörper höher — maximal bis zum Anschlag. Dadurch wird verhindert,

dass der Schwebekörper den Kontaktbereich des Magnetschaltröhres überfährt, d.h., der Kontakt bleibt geschlossen, ein bistabiles Schaltverfahren ist somit gegeben.

Bei den Typen SMV-... und SMV-...R betätigt das Magnetfeld zudem eine ausserhalb angebrachte, d.h., hermetisch getrennte Anzeigevorrichtung, wodurch die Durchflussmengen auch bei hohen Betriebsdrücken (bis 100 bar) genau gemessen werden.

Magnetfeld und Anzeigevorrichtung sind so konzipiert, dass selbst bei schlagartiger Geschwindigkeitsänderung des Mediums kein Abreissen des Zeigers erfolgt.

Leserdienst 19

Schützen von Vacuumpumpen

Vacushield ist ein Schutzfilter für Vacuumpumpen, das gleichzeitig mehrere Aufgaben elegant und kostengünstig erfüllt:

- Rückhalt fester Verunreinigungen (99,97% für 0,3 µm Partikel im DOP-Test)
- Sperrventil für wässrige Flüssigkeiten, die die hydrophobe Membrane nicht passieren können. Das bedeutet: Schutz der Pumpe vor Wassereintrich.



- Das Membranfilter hält zuverlässig Aerosole und Keime zurück und verhindert somit schädliche Kontamination der Umgebungsluft (Literaturkopien auf Anfrage). *Vacushield* hilft, die Lebensdauer von Pumpen, Ventilen, Manometern, etc. zu verlängern. Kürzere Stillstandzeiten und verminderte Korrosion in Leitungssystemen bringen weitere Kosteneinsparungen. Gewichtige Eigenschaften dieses vielseitig einsetzbaren «Schutzengels»: 19,6 cm² Filterfläche, hoher Luftdurchsatz, gute chemische Beständigkeit dank PTFE-Membrane und Polypropylen-Gehäuse, beidseitig mit Schlauchhülsen für Schläuche von 6-13 mm Innendurchmesser ausgerüstet. Das Filter kann mehrfach sterilisiert und seine Integrität einfach überprüft werden.

Vacushield wird direkt in die Schlauchleitung zwischen Sauggefäss und Pumpe eingesetzt. Bei verzweigten Systemen (z.B. Hausnetz) versorgt es an jedem Vacuumanschluss seinen Dienst. **Leserdienst 20**

Eine unzerbrechliche pH-Elektrode mit verbesserten Eigenschaften

Die nachfüllbaren pH-Elektroden mit Epoxyschicht der Serie RX weisen ebenso gute Messeigenschaften auf wie die bisher genaueren, jedoch zerbrechlichen Glaselektroden.



Durch ein spezielles Quarzfaser-Diaphragma wird ein verbesserter Kontakt zur Messlösung hergestellt. Daraus resultieren eine gute Langzeitstabilität und kurze Ansprechzeiten auch bei schwierigen Problemen. Die Epoxyelektroden eignen sich besonders gut für Routinemessungen im Labor und Betrieb. Sie sind nicht teurer als eine Glaselektrode.

Leserdienst 21

Neue Druckschriften

Kalender

«Messeplatz Schweiz 1983»

Seit einigen Jahren verlegt die Arbeitsgemeinschaft schweizerischer Messgesellschaften und die Vereinigung schweizerischer Messen und Ausstellungen einen Messekalendar unter dem Titel «Messeplatz Schweiz».

In den letzten Tagen ist der Kalender für das Jahr 1983 erschienen.

In einmaliger Art und Weise orientiert dieses Werk in handlicher Form über die wichtigsten internationalen, regionalen und lokalen Veranstaltungen in der Schweiz. Der Kalender erscheint in zwei getrennten Ausgaben. Die eine in deutscher, französischer und italienischer Sprache orientiert über die für die Schweiz besonders interessierenden kleineren und grösseren Veranstaltungen, während die Ausgabe in deutscher, französischer und englischer Sprache hauptsächlich für die Messen und Ausstellungen reserviert ist, die auch im Ausland von Bedeutung sind. Der Kalender «Messeplatz Schweiz 1983» — ein Nachschlagewerk für jedermann, der sich für das Messwesen in der Schweiz interessiert — kann ab sofort kostenlos bei der Schweizerischen Zentrale für Handelsförderung, Stampfenbachstrasse 85, CH-8035 Zürich oder bei den einzelnen Messgesellschaften angefordert werden.

Leserdienst 8

Neuer Gesamtkatalog

Über das KRATOS Hochleistungs-Routine GC/MS-System MS 25 mit Datensystem DS55 ist ein neuer, farbig illustrierter Gesamtkatalog verfügbar.

Das MS25 gewährleistet Routinemessungen im GC/MS-Betrieb und bietet als doppelkussierendes Sektorfeldgerät alle Voraussetzungen für Hochauflösungsmessungen.

Im Vergleich zu Quadrupol-GC/MS-Systemen (die preislich vergleichbar sind) bietet das MS25 besonders durch die im System enthaltenen patentierten Hexapole bislang unerreichte Leistungsdaten:

Max. Auflösungsvermögen 7500 (10% Tal), Massenbereich 1200, Scangeschwindigkeit 0,5 sec/Dekade, alternierender Scan CI/EI. Das Datensystem DS55 in Verbindung mit dem schnellen Preprozessor-Interface (200

kHz Übertragungsgeschwindigkeit, $10^6:1$ Dynamik) erlaubt die Auswertung selbst bei sehr schnellen Scans, wie sie bei der Kapillarchromatographie, dem alternierenden Scan CI/EI und der MS/MS-Untersuchung notwendig sind.

Anfordern mit

Leserdienst 22

Berichte, Informationen

Lebhaftes Interesse für die SWISSPACK 83

Die 6. Internationale Verpackungsmesse, SWISSPACK 83, die vom 15. bis 18. März 1983 in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel stattfindet, stösst auf ein lebhaftes Interesse. Bis Ende September haben sich 277 Aussteller aus 10 Ländern mit einer Netto-Standfläche von über 15'000 m² definitiv angemeldet. Sie vertreten insgesamt 464 Lieferwerke aus 18 europäischen und überseeischen Ländern.

Sowohl im Sektor Verpackungsmaschinen wie auch bei den Verpackungsmaterialien verzeichnet die SWISSPACK 83 gegenüber der letzten Veranstaltung im Jahre 1980 einen nennenswerten Zuwachs. Um dieser Nachfrage nach mehr Standfläche zu genügen, ist die nächstjährige Verpackungsmesse um eine zusätzliche Halle erweitert worden und wird nebst den bisherigen Hallen 1 bis 5 im Erdgeschoss sowie den Hallen 31, 40, 41 und 51 im ersten Stock im Hauptgebäude A neu auch die Halle 6 (im Erdgeschoss) belegen. Wiederum wird eine klare Gliederung nach Verpackungsmaschinen und Verpackungsmaterialien vorgenommen, was einen raschen Überblick über die einzelnen Sektoren erlaubt.

Alle wichtigen Produktionszweige und Dienstleistungen der Verpackungsindustrie sind während der SWISSPACK 83 unter einem Dach vereinigt. Für viele Firmen und Fachleute gilt diese Fachmesse als wichtigstes und wirkungsvollstes Informationsforum der Branche, das den Ausstellern ideale Voraussetzungen für die Präsentation ihres Angebotes und den direkten Kontakt mit bekannten Kunden und neuen Interessenten bietet.

Mit einer Sonderschau zum Thema «Funktionen der Verpackung» wendet sich die SWISSPACK 83 über den Kreis der Fachbesucher hinaus an den einzelnen Konsumenten.

Pro Aqua — Pro Vita 83 — Massstab für Umwelttechnik

Vom 7.-10. Juni 1983 findet in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel die Pro Aqua-Pro Vita 83, 9. Internationale Fachmesse für Umweltschutz: Wasser — Abwasser — Abfall — Luft — Lärm, statt. Sie umfasst den gesamten Bereich der Umwelttechnik auf der Grundlage unserer heutigen Erkenntnisse und Möglichkeiten und unterstützt die weltweiten Bemühungen zur Erhaltung, Verbesserung und Rückgewinnung der Lebensqualität.

Im einzelnen umfasst die Pro Aqua-Pro Vita 83 die folgenden Fachgebiete: Wassergewinnung — Wasser- und Abwasserförderung — Wasser- und Abwasserleitungen — Mechanische Wasseraufbereitung und Abwasserreinigung — Biologische, thermische und elektrische Wasseraufbereitung und Abwasserreinigung, Klärschlammbehandlung — Chemische Wasseraufbereitung und Abwasserreinigung — Abfalltechnik — Industrielles Recycling — Luftreinhaltung — Lärmbekämpfung — Optimale Energienutzung — Laboreinrichtungen, Mess- und Regeltechnik — Kommunaltechnik — Schulung, Dokumentation, Organisation.

Einen wichtigen Schwerpunkt an der kommenden Pro Aqua-Pro Vita bildet das Thema Energie. Die thematische Schau «Neue Wege in der Energietechnik» will einerseits die energiepolitischen und energietechnischen Vorgänge seit dem Erdölshock darlegen und andererseits die künftigen Ziele sowie neue technische Lösungsmöglichkeiten aufzeigen. Im angegliederten Ausstellungsssektor werden Firmen Geräte, Verfahren, Technologien sowie Dienstleistungen im Bereich einer optimalen Energienutzung vorstellen.

Exportorientierten Ingenieuren für Beratung, Projektierung und Bauleitung von Anlagen in den Bereichen Wasserversorgung und Abwasser steht mit dem Exportförde-

rungszentrum wiederum eine geeignete Plattform zur Verfügung, um mit kompetenten Fachleuten aus dem Ausland Gespräche zu führen.

Daneben wird die Pro Aqua-Pro Vita 83 erneut von anspruchsvollen Fachtagungen begleitet sein. Gemäss Programm werden folgende Themen behandelt:

Fachtagung I:

Luftreinhaltung: Messen und Überwachen der Luftqualität

Fachtagung II:

Lärmbekämpfung: Der Strassenverkehrslärm

Fachtagung III:

Umweltprobleme bei Wärmepumpen und Solaranlagen sowie Wärmespeicherung

Fachtagung IV:

Recycling als innovatorische Aufgabe der Industrie

Fachtagung V:

Geschichte der Gewässerkorrekturen und der Wasserkraftnutzung in der Schweiz

Fachtagung VI:

Wirtschaftlichkeit in der Abwasserreinigung

Fachtagung VII:

Entwicklungstendenzen der angepassten Wasser- und Abwassertechnologie in der Dritten Welt

Fachtagung VIII:

Energie

Mit ihrem umfassenden Informationsangebot richtet sich die Pro Aqua-Pro Vita 83 an Fachleute aus Industrie, Gewerbe und Bauwirtschaft sowie an Vertreter der öffentlichen Gemeinwesen und darüber hinaus an alle an Umweltschutzfragen interessierten Kreise.